ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE
27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

LATROUS Habib

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la préparation de cibles de palladium et de titane chargées en deutérium pour la génération de neutrons

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1er Juillet 1966 devant la Commission d'examen

MM. MICHEL Président

CHEMLA
LECOCQ } Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE
27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

LATROUS Habib

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la préparation de cibles de palladium et de titane chargées en deutérium pour la génération de neutrons

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1er Juillet 1966 devant la Commission d'examen

MM. MICHEL — Président

CHEMLA, LECOCQ — Examinateurs

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM.	PRENANT	T Anatomie & histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minéralogie & cristallographie
	TEISSIER	T Zoologie
	AUGER	T Physique quantique & relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique E.N.S.
	CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T Chimie générale
	N...	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T Génétique
	GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.	Recherches physiques
	THOMAS A.	T Biologie cellulaire
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique CPEM
	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
MM.	THELLIER	T Physique du globe
	PONCIN	T Mécanique générale
	DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique
	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralogie & cristallographie
	J.P. MATHIEU	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T Analyse supérieure
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie appliquée
	DUGUE	T Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANÇON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
	DODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique mathématique de la physique
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
MM.	DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique
	BRUSSET	T Chimie systématique
M.	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
	HUREL PY	T Biologie végétale CPEM
MM.	PANNETIER	T Chimie générale I
	BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
	OLMER	T Energétique générale
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie CPEM
	FREYMANN	T Recherches physiques
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
	BRICARD	T Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
MM.	JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
MM.	MONOD	T Chimie du métabolisme
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	CHATELET	T Chimie CPEM
	MATTLER	T Physique SPCN
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique
MM.	FRANC	T Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
	ACHER	T Chimie biologie
	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
MM.	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérim.
	CABANNES	T Mécanique générale
	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique
	COMOLET	Mécanique des fluides
	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
	HOUILLON	Biologie animale CPEM
	OLIVIER	Anthropologie
	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)
	THIRY	T Mécanique céleste
	ABELES	T Physique SPCN
	AMAT	T Thermodynamique
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radio-activité
M.	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
MM.	RIGAUDY	T Chimie SPCN
	COLLONGUES	Chimie CPEM
	DUBERT	Biochimie
	NOZIERES	Physique générale
	CADIOT	Chimie organique
	IVANOFF	Océanographie physique
	FRANÇOIS	Zoologie
	TALBOT	Génie chimique
Mme	NOUGARÈDE	Botanique
MM.	BRUHAT	T Mathématiques MPC
	FOURNET	Electricité générale
	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
MM.	GENEVES	Biologie végétale CPEM
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie organique
	NICOLAS	Géologie appliquée
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	T Pétrographie
	MOREL F.	T Physiologie comparée
	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique E.S.E.
	SILBER	T Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T Electronique
	HERVE	T Théories physiques
		T Mathématiques
Mme	PECKER-WIMEL	T Astrophysique
MM.	BALKANSKI	Physique M.P.C.
	LE CORRE	T Electricité
	NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité
	ECHALIER	Biologie animale CPEM
	BARRAUD	T Physique CPEM
	DARS	Géologie structurale & appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	SIGWALT	T Chimie SPCN
	BLAQUIERE	Electronique
	BARUCH	Physique propédeutique
	ARNOUS	T Physique théorique
	SLONIMSKI	Génétique
	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Mathématiques MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	BOK	Physique propédeutique
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	Biologie végétale CPEM
	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
	TAVERNIER	Physique CPEM
	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	Biologie animale CPEM
MM.	CAGNAC	Physique agrégation
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
	KRASNER	T Mathématiques
	BENZECRI	T Statistiques
	VINH MAU	Physique M.G.P.
	DUQUESNES	Physique CPEM
	SCHUTZENBERGER	Programmation
	TREMILLON	Chimie MPC
	FAYARD	Chimie MPC
	BUVET	Chimie CPEM
	AUTHIER	Physique MPC
	PICINBONO	T Physique CPEM
	BONNEFILLE	Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO	Biologie végétale

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM.	MANGENOT G.	T Biologie végétale
	JACQUINOT P.	T Optique
	GUINIER A.	T Electricité & physique des solides
	GRIVET P.	T Electronique
	BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire
	L'HERITIER P.	T Génétique des virus
	LEMEE G.	T Ecologie végétale
	MOYSE A.	T Physiologie végétale
	DODE M.	T Chimie thermodynamique
	DENY J.	T Mathématiques
	RIVIERE A.	T Géologie générale & sédimentologie
	MICHEL A.	T Chimie minérale
	MAY R.	T Anatomie comparée
	DELANGE H.	T Mathématiques
	CHAPELLE J.	T Physique expérimentale
	LACOMBE P.	T Métallurgie
	BENOIT P.	T Physiologie générale
	GUINOCHET J.	T Biologie végétale SPCN
	NERON A.	T Mathématiques
	NOZERAN R.	T Botanique approfondie
	CASTAING R.	T Thermodynamique
	ELLENBERGER F.	T Géologie structurale
	LEDERER E.	T Chimie biologique
	RIZET J.	T Génétique
	LENDER T.	T Biologie animale SPCN
	POITOU G.	T Mathématiques
	FREON P.	T Chimie organique
	TONNELAT	T Biologie physico-chimique
	BRUNN Jan	T Géologie historique
	JEAN M.	T Physique nucléaire
MM.	BERGERARD J.	T Zoologie
	ROGER J.	T Paléontologie
	LEFORT M.	T Chimie nucléaire
	LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies
	JULLIEN J.	T Chimie structurale organique
	ARNULF A.	T Optique
	ROUAULT M.	T Diffraction électronique
	MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée
	MAZET R.	T Mécanique générale
	DAVID Serge	T Chimie agrégation
	GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles
	LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre
	KOURGANOFF	T Astronomie
	ARNOULT F.	T Physique électronique
	KAHANE J.P.	T Mathématiques
	BROCHARD J.	T Physique propédeutique
Mme	ROIZEN	T Physique C.P.E.M.
MM.	BERTEIN F.	T Electronique
	MALGRANGE B.	T Mathématiques
	CORABOEUF E.	T Physiologie animale
	FRIEDEL J.	T Physique des solides
	CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie
	MEYER P.	T Physique théorique & atomique
	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire
	CHABBAL R.	T Physique propédeutique
	DELCROIX J.M.	T Physique des plasmas
	CERF J.	T Mathématiques
	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique
	SCHAEFFER P.	T Microbiologie
	DE GENNES P.	T Physique des solides
Mme	MARTY N.	Physique propédeutique
MM.	GOURDIN M.	Physique théorique
	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
	RIOU M.	Physique nucléaire
	BROUSSE R.	Géologie S.P.C.N.
	LIORET C.	Physiologie végétale
	CLAUSER H.	Chimie biologique
	JANCOVICI B.	Physique atomique
	LURCAT J.	Physique propédeutique
	LE BERRE J.	Entomologie
	LAVOREL J.	Biophysique
	PERIO P.	Physique propédeutique
	FETIZON M.	Stéréochimie
	CHEMLA M.	Chimie des isotopes
	MAZIERES C.	Chimie SPCN
	VILKAS M.	Chimie C.P.E.M.
	BLANDIN A.	Physique des solides
	BRUN G.	Génétique
	MERCOUROFF	Physique agrégation
	ANDRE J.	Microscopie électronique
	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
Mlle	MARCOU	Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM.	BOURDU R.	Physiologie végétale
	BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
Mlle	LEFORT M.	Biologie cellulaire CPEM
Mme	LAMBERT	Physique C.P.E.M.
MM.	BIZOT J.C.	Physique M.P.C.
	GUIRAUD J.P.	Mécanique
	LABOUESSE B.	Chimie SPCN

UNIV. LEIDEN BIBL.

A Monsieur BASQUIN,

Inspecteur Général de l'Enseignement
Technique

A mon Maître, Monsieur MICHEL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544321_0043

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I : Généralités 11

1 - Problème des cibles 11

2 - But de l'étude 11

3 - Rappel sur les systèmes 12

a) Pd - H 12
b) Ti - H 12

4 - Rappel d'électrochimie 13

CHAPITRE II : Partie expérimentale : Chargement électrolytique en deutérium du palladium et du titane 15

1 - Caractères généraux de l'opération de chargement en deutérium 15

2 - Chargement de fils 18

A) étude du palladium 18
B) étude du titane 23

3 - Chargement des cibles de palladium et de titane 24

A) chargement des cibles 24
B) essais sous accélérateur 25

CONCLUSION 29

BIBLIOGRAPHIE 31

Je prie Monsieur MICHEL, Professeur à la Faculté d'Orsay d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour la direction attentive qu'il a accordée à mon travail et pour ses très précieux conseils.

Je remercie Monsieur le Professeur CHEMLA pour ses conseils précieux qu'il a bien voulu me donner en électrochimie.

Je remercie Monsieur LECOCQ d'avoir bien voulu assister au jury.

Je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique d'avoir accepté de m'autoriser à faire ce stage au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

J'assure notamment de ma profonde gratitude Monsieur FISHER, Chef du Département des Radioéléments, Monsieur HENRY, Adjoint au Chef du Département et Monsieur JOLCHINE, Chef de la Section de Préparation des Radioéléments qui ont bien voulu m'accueillir à Saclay.

Je remercie le personnel du Département qui m'a facilité la réalisation de ce travail et plus spécialement Monsieur MANIN, Ingénieur au C.E.A., mes camarades BELLEMIN, LANGLET, MEYER pour la collaboration amicale qu'ils m'ont apportée.

Je remercie Madame BREYNAT et Monsieur DUBUS du Centre de Grenoble, d'avoir bien voulu nous faire les essais sous accélérateurs.

Je prie Madame MILMAN de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour les documents qu'elle a bien voulu mettre à ma disposition et des conseils précieux concernant la deuxième thèse. J'ai eu avec Mademoiselle CONTI des discussions aussi fructueuses qu'amicales concernant le phénomène de radiolyse.

Que Monsieur le Chef de Service de l'Enseignement Secondaire accepte l'expression de ma gratitude d'avoir facilité ma mise en disponibilité.

Je remercie Monsieur TORKI, Commissaire à l'Energie Atomique de Tunisie de m'avoir encouragé à réaliser ce stage, qu'il trouve ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Madame LAVEISSIERE d'avoir bien voulu lire le manuscrit et le Service de Documentation de Saclay.

INTRODUCTION

De nombreux domaines de la recherche fondamentale ou appliquée nécessitent l'emploi de neutrons de caractéristiques particulières. Nous citerons comme seul exemple l'analyse par radioactivation qui exige parfois des neutrons d'énergie élevée. Pour une telle application il faut obtenir un flux de neutrons d'une manière économique. Cette condition peut être réalisée en utilisant des accélérateurs de particules de puissance moyenne (200 kV)

Les particules accélérées, en général des deutérons, viennent frapper une cible de titane hydrogéné et provoquent les réactions nucléaires ci-dessous :

$^{3}_{1}H\ (d,n)\ ^{4}_{2}He$ (1) dans le cas de cibles tritiées

$^{2}_{1}H\ (d,n)\ ^{3}_{2}He$ (2) dans le cas de cibles deutériées

Ces deux réactions sont exoénergétiques, mais la réaction (D. T.) (1) est la plus intéressante. En effet, elle se produit avec une section efficace maximale de 5 barns pour des énergies de deutérons de 110 keV. Alors que, pour cette même énergie, la section efficace de la réaction (2) n'est que de 15 millibarns. Les neutrons ainsi obtenus sont homocinétiques, ce qui entraîne une répartition isotrope du flux autour de l'impact du faisceau, dans la mesure où la source est ponctuelle.

Cette application à elle seule justifie l'intérêt que l'on porte à l'étude et à la préparation de cibles métalliques chargées en deutérium ou en tritium.

La connaissance de ces cibles exige :

1/ l'étude de la stabilité de l'hydrure formé,

2/ l'étude cinétique de la formation,

3/ l'étude cinétique de la décomposition,

4/ l'étude structurale.

Dans ce travail nous avons essayé de préciser le dernier point ainsi que la cinétique de formation par voie électrochimique dans le cas des deutériures de palladium et de titane.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

1 - LE PROBLEME DES CIBLES

La préparation des cibles pour la production de neutrons dans un accélérateur s'effectue généralement en deux étapes.

Dans une première étape on cherche à obtenir une feuille du métal choisi, généralement le titane, quelquefois le zirconium, l'yttrium ou un métal de la série des lanthanides. Cette feuille peut être préparée (1) :

a) par laminage : elle a alors une épaisseur de 0,03 mm environ,

b) par condensation de vapeurs métalliques sur le support de la cible : le métal est déposé sur un support mécaniquement résistant : cuivre, argent, tantale, molybdène, tungstène ...

Dans une seconde étape il faut fixer un isotope de l'hydrogène (deutérium ou tritium) sur cette couche métallique.

Cette fixation est actuellement obtenue dans le cas du tritium par chargement thermique à 200°C environ, pendant dix minutes, en plaçant la cible dans une atmosphère de deutérium ou de tritium. Le chargement s'achève pendant le refroidissement du métal dans l'atmosphère gazeuse. Le fait que cette opération ait lieu à température élevée présente quelques inconvénients ; l'élévation de la température implique une grande vitesse de réaction et il est difficile de modérer cette réaction de fixation. En particulier l'inertie thermique élevée de l'ensemble ne permet pas toujours d'arrêter la réaction à temps et la fixation de l'hydrogène se poursuivant, il se forme une couche pulvérulente d'hydrure sur la surface de la cible qui doit alors être mise au rebut.

Il est parfois nécessaire de chauffer jusqu'à 400°C pour achever le chargement. Ce recuit provoque une déformation de la cible. Ce manque de rigidité est gênant pour la mise en oeuvre sur certains accélérateurs. De plus, l'élévation de température favorise la diffusion réciproque du métal du support et du métal déposé - le titane par exemple - ce qui diminue considérablement l'affinité de l'absorbeur pour l'hydrogène.

2 - BUT DE L'ETUDE

Pour pallier ces inconvénients nous avons envisagé un mode de préparation par une méthode électrochimique à température ordinaire qui permet d'évaluer par coulométrie le taux de chargement. Compte tenu de l'utilisation ultérieure des cibles comme source de neutrons, les hydrures les plus intéressants sont ceux des métaux de transition.

Les études ont porté sur deux métaux de cette série :

- le palladium, en raison de sa grande capacité de chargement en hydrogène,

- le titane qui est actuellement le seul métal utilisé en France pour la fabrication industrielle des cibles.

Il s'agit là d'un travail d'approche car nous n'avons étudié que la fixation du deutérium sur chacun de ces deux métaux, afin d'éviter les difficultés de manipulation que nous aurions rencontrées avec le tritium (2).

Nous rappelons que pour être utilisable une cible doit posséder : (3, 4, 5)

- un rendement élevé en neutrons,
- une longue durée de vie,
- une bonne stabilité thermique.

3 - RAPPEL SUR LES SYSTEMES Pd-H, Ti-H

a) Système Pd-H

Le palladium, élément de numéro atomique 46, appartient au groupe des métaux de transition. Comme tout métal de transition, il a tendance à compléter sa couche "d" en acceptant des électrons de la part des éléments avec lesquels il entre en combinaison. Il semble en être ainsi avec les isotopes de l'hydrogène. Le réseau du palladium accepte des atomes d'hydrogène ou de deutérium, qui diffusent probablement à l'état d'ions H^+ et D^+ (6), il se forme des phases qu'on peut désigner sous le nom d'hydrure (ou de deutériure) de palladium ou de palladium hydrogéné (ou deutérié).

Cependant si cette explication était vraiment valable, tous les métaux de transition devraient avoir une capacité élevée d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène : or il est bien connu que ce phénomène n'est pas général et que le palladium jouit d'une affinité toute spéciale pour l'hydrogène.

Le chargement du palladium en hydrogène peut s'effectuer par deux méthodes classiques :

a) par chauffage suivi d'un refroidissement lent du métal dans une atmosphère d'hydrogène pur,

b) par électrolyse d'une solution acide, le palladium étant placé comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

Dans l'un ou l'autre cas apparaissent les mêmes phases hydrogénées.

Le chargement thermique est déterminé par le diagramme de GILLEPSIE et HALL (fig. 1). Ces isothermes d'absorption de l'hydrogène établissent la loi de la variation de la concentration de l'hydrogène dans le métal en fonction de la pression et de la température. La première partie ascendante de ces courbes correspond à la saturation progressive du métal par l'hydrogène avec formation d'une solution solide appelée phase α. La partie horizontale dont la pression caractéristique croît avec la température, correspond à l'équilibre entre le métal saturé d'hydrogène et un hydrure sous-stoechiométrique dont la composition répond à la formule PdH_x (x étant inférieur à 1). Cet hydrure constitue la phase β. La troisième partie de la courbe montre que la composition de cette phase β varie avec la pression d'hydrogène pour atteindre théoriquement la formule limite PdH pour une pression infinie (7) (8).

Dans la phase α et la phase β la structure du palladium reste cubique à faces centrées et seul un accroissement du paramètre permet de différencier cristallographiquement le palladium des phases α et β.

Ce mécanisme de saturation du métal par l'hydrogène électrolytique a été précisé à température ordinaire par MM. MICHEL, BENARD et CHAUDRON (9) par une étude aux rayons X (fig. 2). Ces auteurs ont étudié la fixation de l'hydrogène, en effectuant le chargement du métal par électrolyse à température ordinaire, en utilisant une densité de courant suffisamment faible pour qu'il n'apparaisse pas d'hydrogène moléculaire sur la cathode. Ils ont mis en évidence l'apparition de la phase β dès le début de l'électrolyse et prouvé ainsi que c'est cette phase qui est en équilibre avec l'électrolyte pendant le passage du courant. La phase β cède son hydrogène au palladium sous-jacent qui se sature peu à peu en conservant la phase α, puis elle se développe en profondeur, et finit par se saturer si le temps de chargement est suffisamment long. Le taux de chargement maximal défini par l'indice x de la formule PdHx, croît quand la température diminue. Vers 20°C, x vaut 0,76 environ. A - 40°C, un composé de formule PdH et de structure NaCl a pu être obtenu (10).

b) Système Ti-H

Le titane, élément de numéro atomique 22, est comme le palladium un métal de transition. Il réagit rapidement avec l'hydrogène moléculaire à partir de 400°C. et à la température ordinaire avec de l'hydrogène atomique. L'hydruration du titane peut encore être réalisée par réduction de TiO_2 (11).

Le titane pur a une structure α hexagonale compacte. Il présente une transformation allotropique vers 850°C., et passe à la structure β cubique centrée.

On arrive alors au diagramme isobare relatif au système titane-hydrogène de la figure 3 sur lequel on distingue les domaines suivants (5) :

- le domaine correspondant à la phase α plus ou moins imprégnée d'hydrogène,
- le domaine diphasé $\alpha + \beta$
- le domaine Tiβ imprégné d'hydrogène,
- le domaine diphasé Tiβ + TiH_2 (phase γ), et enfin le domaine TiH_2 sous-stoechiométrique.

Les teneurs limites d'hydrogène dans les phases α et β données dans la bibliographie divergent (12 à 15).

La figure 4 b représente la structure de TiH et de TiH_2.

4 - RAPPEL D'ELECTROCHIMIE

La méthode de chargement des cibles par voie électrochimique repose sur la possibilité d'effectuer la réduction d'une solution acide de D_2SO_4 dans l'eau lourde. En effet, la réaction d'une réduction de l'eau que l'on peut écrire sous la forme générale

$$2\ D_2O + 2\ e \longrightarrow D_2 + 2\ (DO)^-$$

peut être effectuée à la cathode d'une cuve à électrolyse. (16)

En milieu acide, du fait de la concentration importante des ions D^+ en solution, la réduction a lieu à des potentiels supérieurs suivant le phénomène de décharge

$$2\ D^+ + 2\ e \longrightarrow D_2\uparrow$$

Il s'ensuit que le potentiel de la cathode par rapport à la solution est plus élevé et que la réaction sera d'autant plus facile que l'acidité sera plus forte. (17)

Le deutérium qui est produit à la cathode est sous forme active et se combine aux métaux pour former un deutériure, ceci à condition que la vitesse de formation de ces atomes (D) soit inférieure à la vitesse de diffusion dans le métal. Dans le cas contraire, il y a recombinaison et dégagement de deutérium. Ces mécanismes peuvent être la cause d'une variation du potentiel de dépôt suivant la nature ou la structure de l'électrode . (18) (19) (20).

L'eau peut aussi être oxydée à l'anode suivant la réaction :

$$2\ D_2O - 4\ e \longrightarrow O_2\uparrow + 4\ D^+$$

La vitesse peut être mesurée par l'intensité du courant d'électrolyse à condition que la réaction de réduction des ions D^+ se produise seule à la cathode. Pour cela il faut empêcher l'oxygène formé à l'anode et dissous dans la solution de diffuser vers la cathode, ceci afin d'éviter la réaction de réduction plus facile

$$\underset{\text{(dissous)}}{O_2} + 4\ D^+ + 4\ e \longrightarrow 2\ D_2O$$

- Courbes intensité-potentiel et limites d'électro-activité (21)

Les corps très oxydants ou très réducteurs réagissent sur l'eau. Seuls peuvent exister en solution dans l'eau, les corps dont le potentiel d'oxydo-réduction se situe dans le domaine appelé domaine d'électro-activité, représenté par la figure 5.

Nous voyons par exemple que dans nos conditions expérimentales nous ne pourrons réaliser l'oxydation des ions $(SO_4)^{2-}$ ni la réduction des ions Na^+ étant donné les faibles intensités que nous utilisons.

Les potentiels des électrodes ont une valeur trop faible pour atteindre le seuil d'oxydation des ions $(SO_4)^{2-}$ ou de réduction des ions Na^+.

CHAPITRE II

CHARGEMENT ÉLECTROLYTIQUE EN DEUTERIUM DU PALLADIUM ET DU TITANE

1/ Caractères généraux de l'opération de chargement en deutérium.

2/ Chargement de fil de palladium et de titane.

3/ Chargement de cibles de palladium et de titane.

1 - CARACTERES GENERAUX DE L'OPERATION DE CHARGEMENT EN DEUTERIUM

Dans ce paragraphe nous précisons les modalités de l'opération de chargement en deutérium d'un métal placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse.

a) Bain d'électrolyse

L'ion D^+ est plus facile à réduire que la molécule D_2O dont il faut briser les liaisons chimiques. Cette propriété conduit donc à l'emploi d'une solution acide. Nous avons choisi l'acide sulfurique deutérié D_2SO_4 en solution dans D_2O à 99,96 %. L'électrolyte est préparé à partir d'une solution concentrée 15 N de D_2SO_4 dans D_2O.

Ces réactifs nous ont été fournis par le Service des Isotopes Stables du C.E.N. de Saclay.

Pour éliminer le risque de réduction de l'oxygène de l'air dissous nous effectuons un barbotage d'argon purifié sur tamis moléculaire (qualité 4 Å).

b) Electrodes

Deux types de cathodes associées à une anode de platine ont été utilisés :

- des fils de 0,3 mm de diamètre en palladium ou en titane en vue d'étudier la progression de l'électrolyse et la succession des différentes phases par diffraction aux rayons X,

- des cibles préparées par dépôt de palladium ou de titane sur un support d'argent : ces cibles seront soumises à un essai de production de neutrons dans un accélérateur.

c) Montage électrique

1/ *Alimentation à intensité constante*

Le montage utilisé permet de faire des électrolyses à intensité constante. La mesure de la quantité d'électricité se ramène à une simple mesure du temps.

2/ *Circuit électrique* (schémas fig. 23)

Pour le tracé des courbes intensité-potentiel

$$I = f(E)$$

nous avons utilisé le montage classique à trois électrodes ; il comprend :

- un circuit d'électrolyse, avec une électrode indicatrice et une électrode auxiliaire,

- un circuit de mesure du potentiel de l'électrode indicatrice par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode indicatrice est stabilisé à l'aide d'un potentiostat (type Tacussel PRT 500 L). Cet appareil permet de maintenir à une valeur constante la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence ceci quelle que soit la valeur du courant d'électrolyse.

Pour tracer les courbes I = f(E), il suffit d'imposer le potentiel et de mesurer l'intensité correspondante.

Un moteur synchrone qui commande le potentiostat, permet d'effectuer des variations continues du potentiel, avec une vitesse de 10 mV/minute.

d) Etude électrochimiques du système D^+/D_2

Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel du système D^+/D_2 en utilisant comme référence une électrode au calomel saturé, le potentiel de cette électrode est de + 246 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Les courbes I = f(E) montrent que la réduction des ions D^+ sur une électrode de palladium est plus facile que sur une électrode de titane (fig. 6).

Le tracé de la courbe I = f(E) nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'oxygène dans une solution non dégazée. On constate qu'il se produit à la fois la réduction de l'oxygène et la réduction de l'eau lourde, si l'intensité du courant est supérieure à l'intensité limite de diffusion de l'oxygène (fig. 7).

c) Conditions de chargement

Pour fixer les conditions optimales de chargement des fils et des cibles de palladium et de titane, il nous est apparu intéressant d'étudier :

1/ L'influence de la densité de courant,

2/ L'influence de la température,

3/ L'influence de la nature de l'électrolyte.

1/ *Influence de la densité de courant*

L'examen des diagrammes X de deux échantillons de palladium chargé, l'un à une densité de 5 $mA.cm^{-2}$ pour laquelle le deutérium moléculaire n'apparaît pas sur l'électrode, l'autre à une densité de 15 $mA.cm^{-2}$ densité pour laquelle il y a dégagement de deutérium à l'électrode, montre que le chargement effectué à 15 $mA.cm^{-2}$ est moins efficace que le premier. En effet, la valeur des paramètres respectifs, calculée sur les dernières raies du spectre, est de :

Tableau I

Phase	Valeur du paramètre a (d = 5 $mA.cm^{-2}$)	Valeur du paramètre a (d = 5 $mA.cm^{-2}$)
β	4,042 Å	4,012 Å

On peut conclure à l'apparition d une surtension plus grande à 15 $mA.cm^{-2}$ et surtout à l'échauffement de l'électrolyte.

2/ *Influence de la température*

En maintenant constants les autres paramètres (densité de courant, durée d'électrolyse), nous avons opéré deux chargements l'un à la température de 20°C, l'autre à 8°C.

La valeur du paramètre est légèrement supérieure pour le chargement effectué à 8°C.

Tableau I bis

Phase	Paramètre a (8°C)	Paramètre a (20°C)
β	4,035 Å	4,030 Å

Nous étudierons lors du chargement de fil de palladium, l'influence de l'abaissement de la température à - 40°C, température à laquelle Madame MICHEL et A. MICHEL ont pu réaliser l'hydrogénation et obtenir le composé PdH, constituant la limite supérieure de la phase β.

Tableau II

Influence de la densité de courant sur le chargement du Pd
Temps d'électrolyse 23 heures, à 20°C

hkl	d	I	paramètre a en Å	hkl	d	I	paramètre a en Å
111	2,320	F	4,019	111	2,301	F	3,985
200	2,090	M	4,019	200	1,993	M	3,980
220	1,429	M	4,032	220	1,415	M	4,001
311	1,216	TF	4,032	311	1,209	F	4,010
222	1,165	f	4,040	222	1,159	M	4,016
400	1,010	F	4,039	331	0,9220	F	4,018
331	0,9270	F	4,043	420	0,8985	F	4,018
422	0,8259	TFL	4,045	422	0,8213	TFL	4,022
Densité de courant d'électrolyse 5 mA.cm^{-2}				Densité de courant d'électrolyse 15 mA.cm^{-2}			

Tableau II bis

Influence de la température sur le chargement
(Spectres de Pd obtenus après un chargement de 17 heures)

I				II			
hkl	d	I	paramètre a en Å	hkl	d	I	paramètre a en Å
111	2,312	F	4,005	111	2,320	f	4,018
200	2,004	M	4,008	200	2,000	F	4,000
220	1,419	M	4,012	220	1,418	F	4,008
311	1,212	TF	4,018	331	1,211	F	4,016
222	1,1595	f	4,017	222	1,160	f	4,018
400	1,0060	f	4,025	400	1,005	f	4,020
331	0,9285	F	4,030	331	0,9226	F	4,010
420	0,9005	F	4,027	420	0,8997	F	4,023
422	0,8223	TF	4,030	422	0,8244	TFL	4,037
333	0,7757	TFL	4,030	333	0,7760	FL	4,033
I : Température de l'électrolyte = 20°C				II : Température de l'électrolyte = 8°C			

3/ *Influence de la composition de l'électrolyte*

Dans le but d'éviter la production d'oxygène à l'anode, phénomène défavorable au rendement d'électrolyse, nous avions envisagé d'utiliser du chlorure de sodium comme électrolyte indifférent, et une anode d'argent. En effet en présence d'ions chlorure, il se produit sur une anode d'argent la réaction électrochimique :

$$Ag + Cl^- - e \longrightarrow AgCl\downarrow$$

Bien que le rendement de l'électrolyse soit meilleur avec ce mode opératoire, nous avions dû l'abandonner à la suite d'essais négatifs d'électrolyse sur cathode de platine confirmés par les diagrammes de rayons X.

Ces essais nous ont montré qu'il se formait un dépôt d'argent à la cathode.

- Chargement à basse température

Nous avons opéré une série de chargements à la température de - 30°C obtenue avec de la neige carbonique additionnée d'alcool éthylique.

L'électrolyte est constitué par une solution 8 N de D_2SO_4 associé à une anode de platine, la densité de courant étant fixée à 5 $mA.cm^{-2}$.

Le fil de palladium chargé en deutérium a été examiné aux rayons X pour identification des phases présentes.

1/ *Chargement de 2 heures*

Le diagramme montre qu'une raie intense de palladium est remplacée par un doublet :

- une raie qui correspond à la phase α de paramètre 3,930 Å,
- une raie qui correspondrait à la phase β (phase chargée) de paramètre 4,00 Å.

2/ *Chargement de 6 heures*

Seule existe la phase β qui voit son paramètre croître jusqu'à 4,027 Å.

3/ *Chargement de 7 heures*

La phase β continue de croître pour atteindre un paramètre de 4,030 Å.

4/ *Chargement de 8 heures*

La valeur du paramètre passe de 4,030 à 4,035 Å.

5/ *Chargement de 23 heures*

La valeur du paramètre atteint la valeur limite de 4,040 Å.

6/ *Chargement de 100 heures*

Le paramètre croît légèrement et atteint la valeur de 4,044 Å.

2 - CHARGEMENT DE FIL DE PALLADIUM ET DE TITANE

Dans ce paragraphe vont être étudiés les phénomènes qui accompagnent le chargement en deutérium du palladium et du titane.

A - Etude du palladium

Le chargement électrolytique de fil de palladium de 0,3 mm de diamètre plongé dans une solution normale d'acide sulfurique deutérié, a été effectué pendant des temps croissants. La densité du courant est maintenue constante pendant toute la durée des opérations et égale à 5 $mA.cm^{-2}$.

Le fil après chargement est enrobé dans une solution de collodion qui empêche le départ du deutérium : il est examiné aux rayons X pour identification des phases présentes. Les examens cristallographiques ont été faits dans les conditions suivantes :

Rayonnement Kα du cuivre	= 1,54178 Å
Température	de 20 à 22°C

Les paramètres sont calculés sur les raies diffractées [422] ; nous avons pris un angle de Bragg voisin de 76° ($70° < \theta < 82°$) pour obtenir une précision meilleure sur la détermination du paramètre. Dans ces conditions la précision atteinte est de 0,005 Å (fig. 21).

a) Chargement de 1 heure

Le diagramme X indique la coexistence de deux phases cubiques à faces centrées ayant pour paramètres respectifs :

3,910 Å ± 0,005 (phase α) et 4,010 Å ± 0,005 (phase β)

Toutefois aux petits angles apparaissent des raies nouvelles qui laisseraient à penser que la maille cubique du palladium se déforme. Elle serait tétragonale, mais le manque de netteté des diagrammes ne permet pas de conclure avec plus de précision.

b) Chargement de 2 heures

Le diagramme d'un fil chargé pendant deux heures montre qu'une raie intense du palladium pur est remplacée par un doublet :

- une raie qui correspond à la phase α (a = 3,970 Å),

- une raie qui correspondrait à la phase chargée ayant subie une déformation (phase β) de paramètre 4,012 Å.

Il apparaît d'autre part des raies faibles aux petits angles qui ne sont pas les Kβ, d'autres raies du spectre ; ces raies pourraient correspondre aux diffractions sur les plans réticulaires [100] et [110] normalement interdites dans le système F m 3 m du palladium. En plus de la modification du paramètre du palladium, il semble se produire un abaissement de la symétrie du réseau qui deviendrait cubique simple déformé (tableau VI).

c) Chargement de 3 heures

Le palladium est chargé de façon homogène. Il n'existe qu'une seule phase de paramètre 4,025 Å (phase β).

d) Chargement de 4 heures, de 5 heures

Phase β unique, de paramètre 4,025 Å.

e) Chargement de 8 heures

Le paramètre de la phase β subit un accroissement important, il passe de 4,025 Å à 4,040 Å.

f) Chargement de 23 heures

Le paramètre de la phase β garde son paramètre de 0,040 Å.

Au delà de 23 heures aucune modification ne se manifeste plus. Les courbes (fig. 14) rassemblent les résultats de nos expériences : pour permettre la compréhension des phénomènes auxquels donne lieu le deutérium, on a reproduit les courbes tracées dans le cas de l'hydrogène.

- Analogie

Le chargement du palladium présente trois périodes successives :

a) Première période

Comme dans le cas de l'hydrogène, le deutérium provoque une augmentation progressive du paramètre du palladium jusqu'à une valeur limite (phase α). Le paramètre imposé par le deutérium (valeur limite a = 3,910 Å) est légèrement supérieur à celui qui caractérise l'hydrogène (valeur limite : 3,885 Å).

b) Deuxième période

Dans l'un et l'autre cas, la phase α disparait progressivement tandis que se forme une phase β. Dans le cas du deutérium la valeur du paramètre atteint 4,025 Å, celui qui caractérise l'hydrogène a pour valeur 4,015 Å.

c) Troisième période

Dans les deux cas le paramètre de la phase β subit un accroissement important.

Dans le cas de l'hydrogène, le paramètre atteint la valeur limite a = 4,046 Å.

Pour le deutérium, le paramètre atteint une valeur légèrement plus petite 4,043 Å.

Les recherches par diffraction de neutrons ont montré que les atomes d'hydrogène comme ceux de deutérium dans la phase Pd-H, Pd-D sont situés au sommet d'un octaèdre dans le réseau du palladium (fig. 12).

Les résultats obtenus avec de faibles concentrations de gaz ne fournissent pas ces positions dans la phase α de façon concluante (23, 24).

Une étude plus poussée pourrait permettre, comme cela a déjà été effectué pour l'hydrogène, de définir les vibrations des atomes de palladium et de deutérium en fonction de la température par rapport à la position d'équilibre.

Tableau III

Variation du paramètre du palladium par chargement électrolytique

Durée du chargement	Phase α Paramètre a ± 0,005 Å	Phase β Paramètre a 0,005 Å
0 h	3,887	
1 h	3,910	4,010
2 h	3,910	4,012
3 h		4,025
4 h		4,025
5 h		4,025
8 h		4,040
23 h		4,043

Tableau IV

Spectre du palladium pur
Valeur du paramètre a = 3,887 0,005 Å

hkl	d	I	Valeur du paramètre a en Å
111	2,335	M	3,871
200	1,937	M	3,874
220	1,371	f	3,877
311	1,1075	TF	3,881
222	1,1210	f	3,883
400	0,971	tf	3,884
331	0,8917	M	3,886
420	0,8692	F	3,887
422	0,7937	TF	3,887

Tableau V

Spectre du palladium après chargement d'une heure

hkl	d	I	Valeur du paramètre a en Å
111	2,310	M	4,000
111	2,238	M	3,880
200	2,040	F	4,018
200	1,937	f	3,880
220	1,419	f	4,013
220	1,375	f	3,888
311	1,210	TF	4,015
311	1,173	TF	3,888
222	1,160	tf	4,018
222	1,123	tf	3,890
400	1,005	tf	4,020
400	0,9725	ttf	3,890
331	0,9221	F	4,018
331	0,8993	F	3,960
420	0,8930	F	3,993
420	0,8702	F	3,8915
422	0,8233	TF	4,033
422	0,7967	TF	3,903

Tableau VI

Spectre du palladium après un chargement de 2 heures

hkl	d	I	Paramètre a en Å	
110	2,780	ttf	3,905	
110	2,617	ttf	3,700	Raies interdites dans
100	3,730	f	3,730	le système
100	3,905	f	3,905	F m 3 m du Pd
100	4,250	f	4,250	
111	2,302	F	3,985	
111	2,227	F	3,860	
200	1,996	M	3,992	
200	1,933	f	3,886	
	1,739	ttf	3,880	Raies interdites
	1,580	ttf	3,870	
220	1,416	M	4,004	
220	1,370	f	3,885	
311	1,208	M	4,005	
311	1,1705	f	3,882	
222	1,159	tf	4,015	
222	1,121	tf	3,883	
400	1,0035	tf	4,014	
400	0,9717	ttf	3,886	
331	0,9225	F	4,020	
331	0,8980	f	3,913	
420	0,8921	M	3,989	
420	0,8695	f	3,989	
422	0,8210	ML	4,022	
422	0,7946	f	3,891	

Tableau VII

Spectre du palladium après chargement de 3 heures				Spectre du palladium après chargement de 4 heures			
hkl	d	I	Paramètre a en Å	hkl	d	I	Paramètre a en Å
111	2,310	TF	4,00	111	2,315	TF	4,009
200	2,004	F	4,008	200	2,006	F	4,012
220	1,419	M	4,012	220	1,421	M	4,018
311	1,210	TF	4,012	311	1,213	TF	4,020
222	1,160	f	4,018	222	1,162	f	4,023
400	1,006	f	4,022	400	1,006	f	4,022
331	0,9232	F	4,024	331	0,9233	F	4,025
420	0,8995	F	4,022	420	0,9002	F	4,025
422	0,8238	TF	4,034	422	0,8224	TFL	4,028

Tableau VIII

Spectre du palladium après chargement de 5 heures

hkl	d	I	Paramètre a en Å
111	2,310	F	4,00
200	2,002	M	4,004
220	1,418	M	4,010
311	1,210	FL	4,012
222	1,159	f	4,015
400	1,005	f	4,020
331	0,9227	TF	4,021
420	0,8992	TF	4,021
422	0,8213	TF	4,025

Tableau IX

Spectre du palladium après chargement de 8 heures

hkl	d	I	Paramètre a en Å
111	2,324	TF	4,025
200	2,010	F	4,020
220	1,427	M	4,035
311	1,218	F	4,040
222	1,1655	M	4,037
400	1,0102	M	4,040
331	0,9720	F	4,039
420	0,9037	F	4,041
422	0,8253	TF	4,042

Tableau X

Spectre du palladium après chargement de 17 heures

hkl	d	I	Paramètre a en Å
111	2,312	F	4,005
200	2,004	M	4,008
220	1,419	M	4,012
311	1,212	TF	4,018
222	1,1595	f	4,017
400	1,006	f	4,025
331	0,9285	F	4,030
420	0,9005	F	4,027
422	0,8223	TF	4,030
333	0,7757	TFL	4,030

Tableau XI

Spectre du palladium après chargement de 23 heures

hkl	d	I	Paramètre a en Å
111	2,327	F	4,030
200	2,018	M	4,036
220	1,431	M	4,046
311	1,219	TF	4,042
222	1,168	f	4,045
400	1,010	f	4,040
331	0,9280	F	4,044
420	0,9043	F	4,044
422	0,8264	TFL	4,047

B - Etude du titane

Nous avons effectué un chargement électrolytique de fil de titane de 0,3 mm de diamètre dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le fil de palladium.

L'examen aux rayons X n'indique pas de variations notables du paramètre du titane chargé par rapport à celui du titane pur. Pour les données de chargements respectifs de : 30 minutes, 4 heures, 6 heures et 21 heures, le titane chargé en deutérium présente la structure hexagonale qui peut atteindre la composition limite $TiD_{0,46}$ (26).

- Calcul du paramètre du titane

Le titane est de structure hexagonale compacte, le paramètre vérifie la relation suivante :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Pour le dépouillement, nous avons utilisé la formule qui donne la valeur du paramètre en utilisant deux plans hkl ayant l'indice l identique

$$a^2 = \frac{4}{3}(\Sigma_1 - \Sigma_2)\left[\frac{d_1^2 \cdot d_1^2}{d_2^2 - d_2^2}\right]$$

avec

$$\Sigma_n = h_n^2 + k_n^2 + hk$$

La hauteur c du prisme est donnée par la formule qui lie deux plans h, k, l dont les indices h et k sont identiques

$$c^2 = (l_n^2 - l_y^2)\left[\frac{d_x^2 \cdot d_y^2}{d_y^2 - d_x^2}\right]$$

Les tableaux ci-joints donnent le dépouillement des spectres du titane pur et du titane chargé pendant 18 heures.

Pour les différentes durées de chargement, nous avons calculé les valeurs des paramètres et consigné les résultats dans les tableaux XII, XIII

$$a = 2,94_7 = C^t$$

$$c = 4,68_5 = C^t$$

$$c/a = 1,58_9 = C^t$$

3 - CHARGEMENT DES CIBLES DE PALLADIUM ET DE TITANE

En vue de la production de neutrons à l'aide d'accélérateurs de particules, nous avons procédé au chargement électrolytique de cibles, préparées comme nous l'avons dit précédemment, par dépôt de palladium ou de titane sur un support d'argent.

Tableau XII

Etude par diffraction du titane deuterié

Spectre du titane pur					Spectre du titane deutérié (d = 5 mA.cm^{-2}, t = 18 heures)				
hkl	d	I	a	c	hkl	d	I	a	c
010	2,543	M			010	2,529	M		
002	2,341	M			002	2,33	M		
011	2,233	TF			011	2,238	TF		
012	1,724	M			012	1,722	M		
110	1,471	M			110	1,473	M		
103	1,331	M	2,942	4,680	103	1,329	M	2,947	4,687
112	1,244	M	2,947	4,680	112	1,245	M	2,951	4,685
114	0,9172	f			114	0,9163	f		
015	0,8790	tf			015	0,8787	tf		
213	0,8210	M	2,949	4,681	213	0,8210	M	2,951	4,683
	$c/a = 1,58_8$					$c/a = 1,58_8$			

Tableau XIII

Variation des paramètres pour la phase α du titane
Etude du chargement du titane (d = 5 mA.cm^{-2})

Durée d'électrolyse	0 h	30 mn	4 h	6 h	18 h	21 h
a	2,947	2,948	2,946	2,945	2,949	2,949
c	4,682	4,687	4,682	4,685	4,686	4,686
c/a	1,588	1,589	1,589	1,590	1,589	1,589

- Montage de la cellule (fig. 22)

La cellule est montée dans le même circuit électrique utilisé lors du chargement de fil, permettant d'avoir une intensité constante. Seule la cellule a été adaptée à la géométrie de la cible. Nous avons réalisé une installation en verre sous argon qui assure le balayage du circuit et permet de dégazer l'électrolyte et d'assurer l'agitation. Pour le remplissage, une faible pression permet d'introduire l'électrolyte dans la cellule. En fin de manipulation la solution est renvoyée dans le récipient de transfert. Le chargement terminé, la cellule est démontée afin de permettre le remplacement de la cathode constituée par la cible de titane ou de palladium.

A - Chargement de cibles

1/ Cibles de palladium

Comme pour le chargement du fil nous avons utilisé comme densité de courant 5 mA.cm^{-2}.

L'analyse des résultats de diffraction X montre qu'il y a formation de la phase β dès le début de chargement : dès 30 minutes, le phénomène atteint la valeur de 4,00 Å. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le palladium se présente sous forme de couche mince ayant une épaisseur de 800 μg.cm^{-2} (Tableau XIV).

Pour les chargements respectifs d'une heure et deux heures, le paramètre atteint 4,010 Å.

Tableau XIV

Etude par diffraction de cibles de palladium deutérié
Variation du paramètre Pd en fonction du temps d'électrolyse
(densité de courant : 5 mA.cm^{-2}, électrolyte D_2SO_4, 1N)

Temps de chargement	Valeur du paramètre a en Å
0 h 30 mn	4,00
1 h	4,010
1 h 30 mn	4,010
2 h	4,016
3 h	4,020
5 h	4,023
7 h	4,027
14 h	4,027
16 h	4,030
23 h	4,042

Pour une électrolyse allant de 5 heures à 16 heures, la phase β continue de se former et atteint un paramètre de 4,030 Å (fig. 14).

Pour une durée de chargement de 23 heures le paramètre atteint la valeur de 4,044 Å. Ce résultat est en concordance avec celui obtenu pour le fil (Tableau XVII).

Tableau XVII

Etude par diffraction de cibles de Pd deutérié

Spectre du Pd pur				Spectre du Pd deutérié (densité de courant : d = 5 mA.cm^{-2}) temps d'électrolyse : t = 23 heures)			
hkl	d	I/I	a en Å	hkl	d	I/I	a en Å
111	2,246	100	3,887	111	2,246	100	4,012
200	1,945	40	3,889	200	1,942	40	3,884
220	1,376	25	3,888	220	1,418	25	4,010
311	1,173	24	3,889	311	1,175	24	3,890
222	1,123	8	3,888	222	1,160	8	4,018
400	0,9725	5	3,889	400	1,002	5	4,010
331	0,8924	15	3,889	331	0,9290	15	4,013
420	0,8697	10	3,889	420	0,8972	10	4,012
			a = 3,889				a = 4,012
			± 0,005 Å				± 0,005 Å

2/ Cibles de titane

L'examen des spectres X ne montre aucune modification de paramètre par rapport à celui du titane pur, comme l'indique le spectre du titane chargé pendant 5 heures (fig. 11).

Il semble que le taux de remplissage atteigne la valeur 0,46 ce qui correspond à 31 % de deutérium, constituant la phase α du titane, soit $TiD_{0,46}$ une seule phase se manifeste, elle garde la maille hexagonale du titane avec une faible variation de ses dimensions (Tableau XVI).

B - Essais des cibles sous accélérateurs

Les essais ont été conduits par le laboratoire des accélérateurs à Grenoble : le tableau XV rassemble les résultats.

Une conclusion s'impose immédiatement : le chargement électrochimique des cibles pour la production des neutrons est possible. Cependant le flux de neutrons obtenu n'atteint pas la valeur de celui donné par les cibles chargées thermiquement (fig. 17 a, b et c).

Tableau XV

Résultats des essais de cibles deutériés sur accélérateur
140 keV – 50 µA de deutons

Cible	Epaisseur $g.cm^{-2}$	Quantité d'électricité C	Débit initial de neutrons $n.4\pi\ s^{-1}$
Pd	910	108	$4,5.10^{6}$
Ti	501	7,2	$5,5.10^{5}$
Ti	500	3,6	$2,9.10^{5}$
Ti	440	Chargement thermique 0,8 m2 D	$1,7.10^{5}$

Cible	Epaisseur $g.cm^{-2}$	Quantité d'électricité C	Débit initial de neutrons $n.4\ s^{-1}$
Pd	850	21,6	$1,15.10^{6}$
Ti	504	216	$4,1.10^{6}$
Ti	496	7,2	$2,6.10^{5}$
Ti	1010	Chargement thermique 2,15 ml D_2	$1,25.10^{7}$

Tableau XVI

Etude par diffraction de cibles de titane deutérié
(d = 5 $mA.cm^{-2}$; t = 5 heures)

hkl	2 θ	2 θ	d	I/I_0	Dimension de la maille
010	35,08	35,00	2,55	30	
002	38,40		2,34	25	
011	40,10	40,00	2,247	100	
012	52,90	52,90	1,728	20	
110	62,90	62,90	1,476	16	
103	70,50	70,45	1,336	15	
200	74,20		1,278	2	
112	76,10	76,10	1,251	14	a = 2,946
201	77,10		1,237	11	
004	82,25		1,172	2	c = 4,685
202	86,80	86,80	1,122	3	
014	92,80	92,40	1,068	6	c/a = 1,590
203	103,40	102,55	0,9965	7	
211	109,00	109,00	0,9461	10	
114	114,00		0,9185	10	
212	118,60		0,8912	4	
015	122,50	121,95	0,8785	4	
204	126,00		0,8645	2	

1/Cibles de titane

L'examen des courbes de sortie de neutrons montre que les cibles chargées par la méthode thermique ont un rendement supérieur à celui donné par les cibles que nous avons préparées.

2/ Cibles de palladium

Elles ont un rendement trois fois plus faible que celui des cibles de titane. Ceci vient du fait que le palladium absorbe et libère facilement le deutérium à température peu élevée.

On remarque aussi une différence d'aspect des impacts de faisceau de deutérons sur les cibles (planches 1, 2 et 30. (fig. 18, 19 et 20).

Une analyse spectrographique montre que la couche de palladium est pulvérisée par le bombardement de deutérons ; les atomes de métal étant arrachés, le support d'argent apparaît au centre de la cible : ce phénomène est connu sous le nom de phénomène de "sputtering".

CONCLUSION

Les cibles chargées de deutérium sont utilisées pour la production de neutrons. Elles sont préparées par la méthode classique de chargement thermique d'une couche mince de métal en atmosphère de deutérium.

Nous avons défini les conditions de chargement par la voie électrochimique par réduction d'une solution d'acide sulfurique deutérié dans de l'eau lourde pour le titane et le palladium.

L'essai sous accélérateur montre que les résultats sont inférieurs à ceux obtenus à partir de cibles chargées par voie thermique.

Cependant cette technique de chargement garde toute sa valeur dans les cas où le chargement thermique s'avère impossible.

Il peut en être ainsi :

a) Pour certains métaux qui absorbent difficilement les isotopes de l'hydrogène ou dont les composés hydrogénés se décomposent pour une très faible élévation de température,

b) lors de la formation de cibles au tritium où l'emploi de l'électrolyse pourrait être plus rationnel que le chargement sous pression, étant donné la forte activité spécifique du tritium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.B. MARION, J.L. FOWLER, Fast Neutron Physics Interscience Publishers, New-York, 1960

(2) WENZEL, SCHULZE Tritium Markierung Walter De Gruyter et Co, Berlin 1962

(3) M. REME Thèse. Faculté des Sciences de Toulouse. Mars 1963

(4) EURATOM 1815 Cibles pour accélérateurs destinées à la production de neutrons. Liège, Février 1964

(5) EURATOM 2641 Cibles pour accélérateurs destinées à la production de neutrons. Grenoble, Juin 1965

(6) FAST Rev. Techn. Philips 6-364, 1941 7-74, 1942

(7) GILLEPSIE et HALL J. Am. Chem. Soc., 1926, *48*, 1207

(8) GILLEPSIE et DOWNS J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2496

(9) MICHEL A. et al. Bull. Soc. Chim. France 1945, *12*, 336

(10) MICHEL et GALLISSOT C.R. Ac. Sciences 1939, *208*, 434

(11) A. CHRETIEN et BICHARA Ann. Chim. 1956, *1*, 399

(12) Mc QUILLAN Proc. Roy Soc. 1950, A 204-309

(13) LENNING et al. Trans. AIME 1954, 200-367

(14) CHRETIEN et al C.R. 1954, 238, 1423

(15) HOEKSTRA et KATZ J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2488

(16) HEATH Brit. J. Applied Phys. 1952, 3, 13

(17) J. COUPEZ Acta do Congresso, Lisbonne 1956

(18) H.P. STOUT Trans. Faraday Soc. 1945, 41, 64

(19) S. SCHULDINER et al. J. Electrochim. Society 1958, *105*, 270

(20) HOARE et al. J. Chem. Phys. 1958, *28*, 22

(21) CHARLOT Les Réactions Electrochimiques Masson, 1959

(22) WORSHAM J.E., WILKINSON M.K. SHULL J. Phys. Chem. Solids 1957 (3), 303

(23) A. MAELAND, T.B. FLANAGAN Platinum Métals Review 1966, 10 (1), 20-23

(24) J. BERGSMA, J.A. GOEDKOOP Physica 1960, *26*, 744

(25) SIDHU, LE ROY Heaton ANL 5501 Metallurgy and Ceramics, 1956, 1

(26) WASILEWSKI et KEHL Metallurgia 1954, *50*, 225-230

(27) CODEL et NORWITZ Anal. Chem. 1956, 28 (1), 106-109

(28) LUBERT J. Vakuum Technik Dtsch. 1961, *10*, 1, 1-7

(29) PASCAL Traité de Chimie Minérale tomes IX (1963), XIX (1958), XX (fasc. 1) Masson

Manuscrit reçu le 1.9.1966

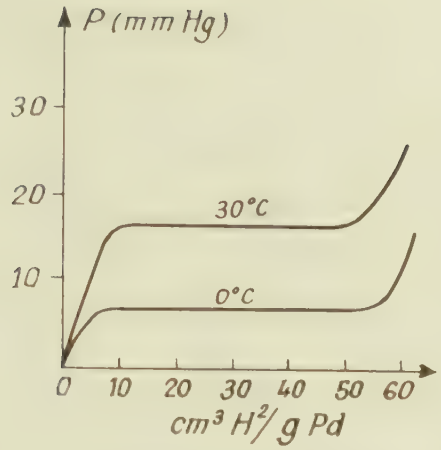


Figure 1 : Isotherme d'absorption de l'hydrogène par la palladium à 0°C. et 30°C.

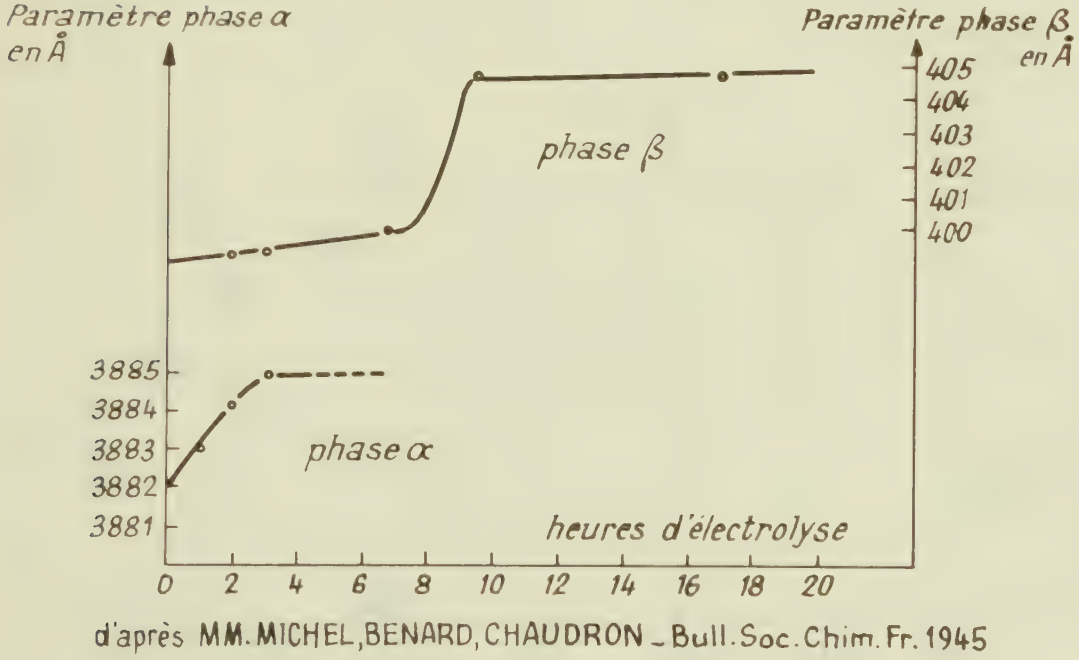


Figure 2 : Variations du paramètre du palladium par chargement électrolytique.

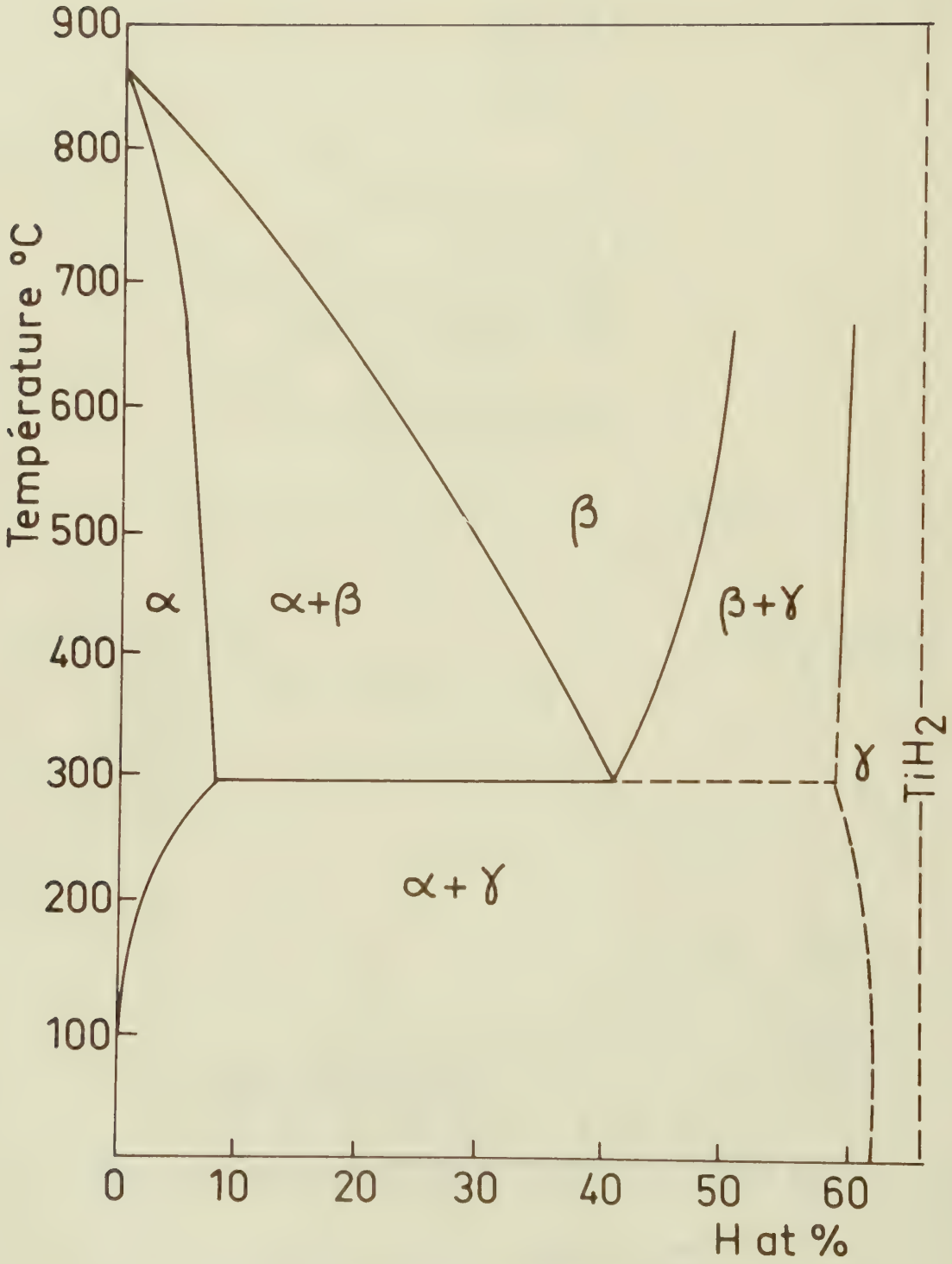
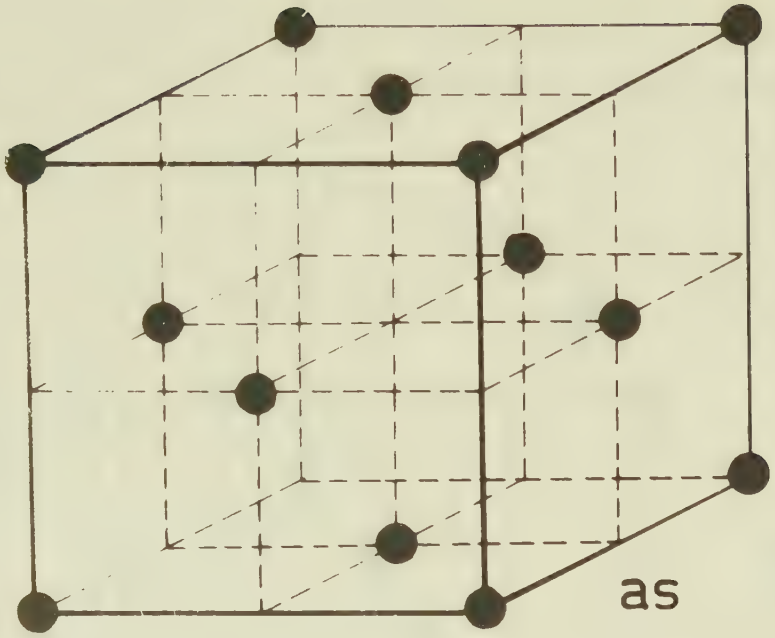
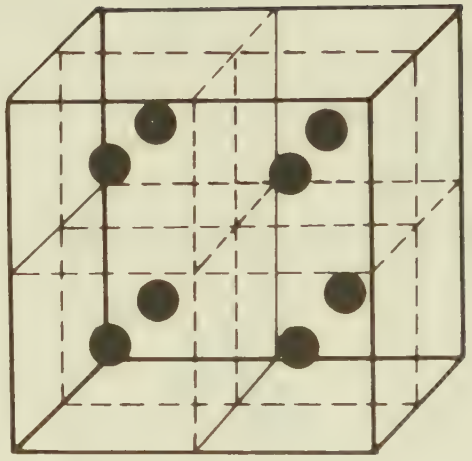


Figure 3 : Diagramme TiH.

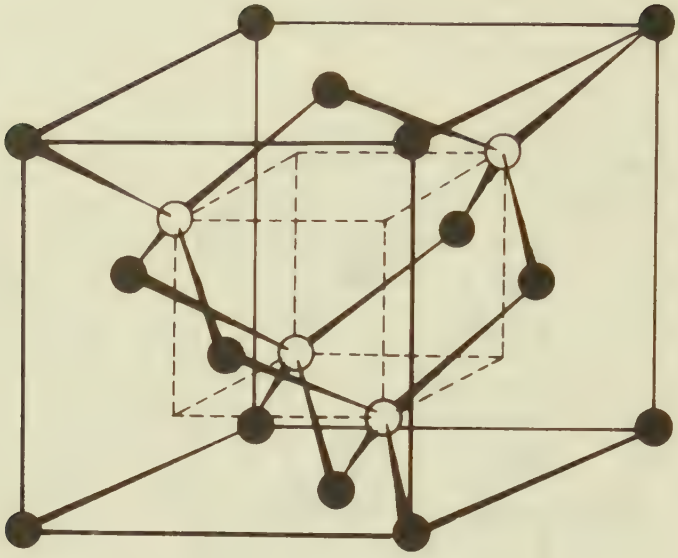


Réseau cubique à faces centrées du palladium.

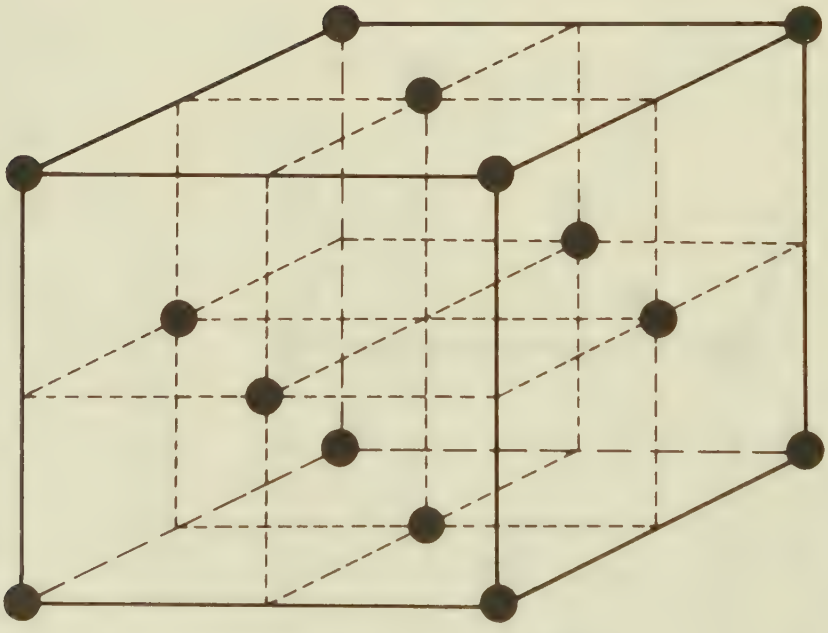


Interstices tétraèdrique du réseau c. f. c.

Figure 4 : a) Réseau du palladium



Blende et TiH.



Réseau des cations de la fluorine
et des atomes de titane.

Figure 4 : b) Réseau du titane.

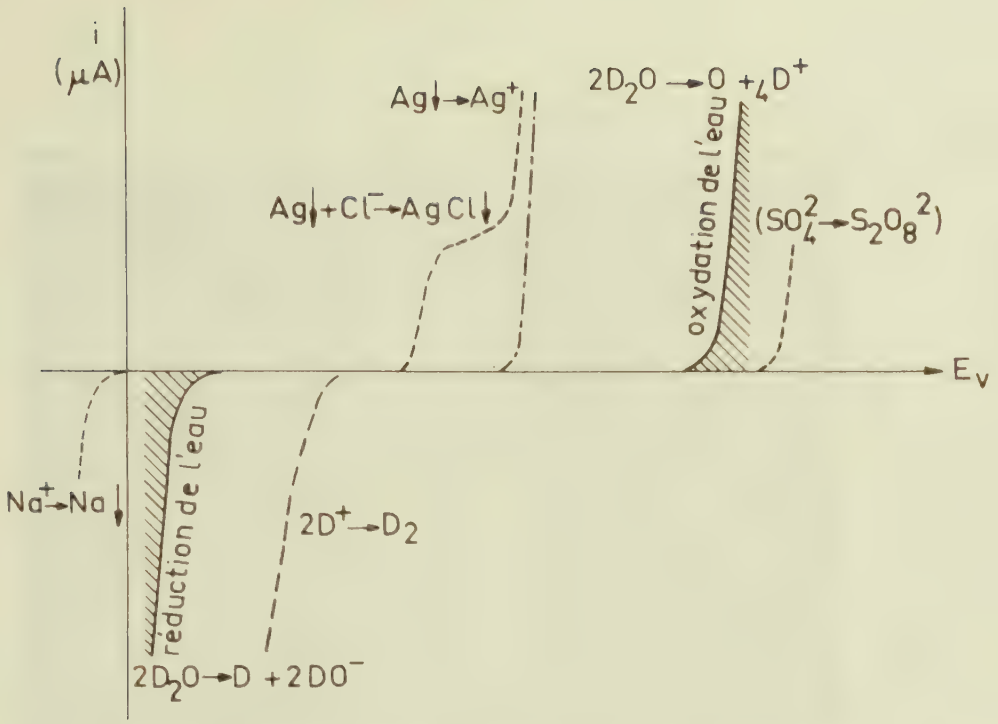
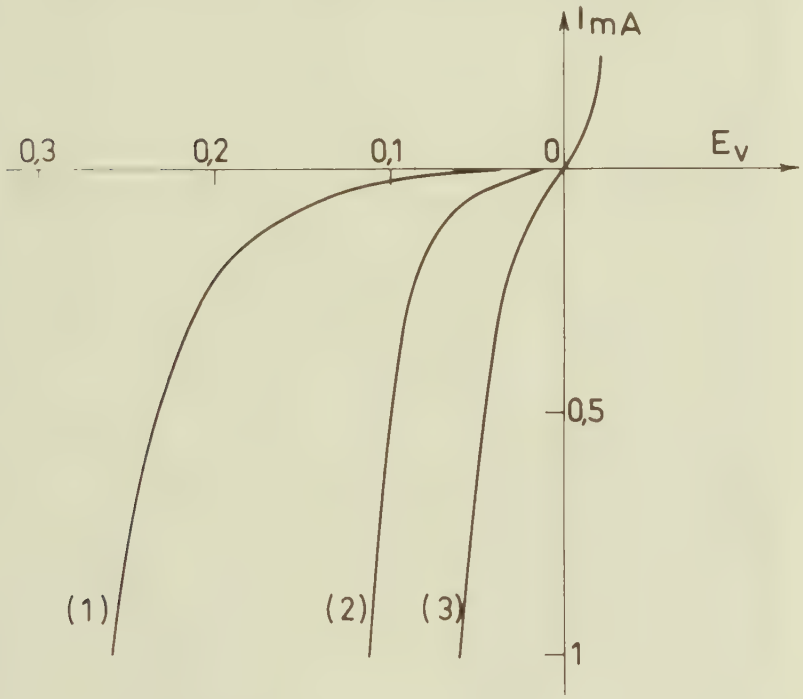


Figure 5 : Courbes intensité - potentiel et limites d'électroactivité.



Courbe 1 à une électrode de titane
Courbe 2 à une électrode de palladium
Courbe 3 à une électrode de palladium deutérié

Figure 6 : Réduction du solvant à diverses électrodes.

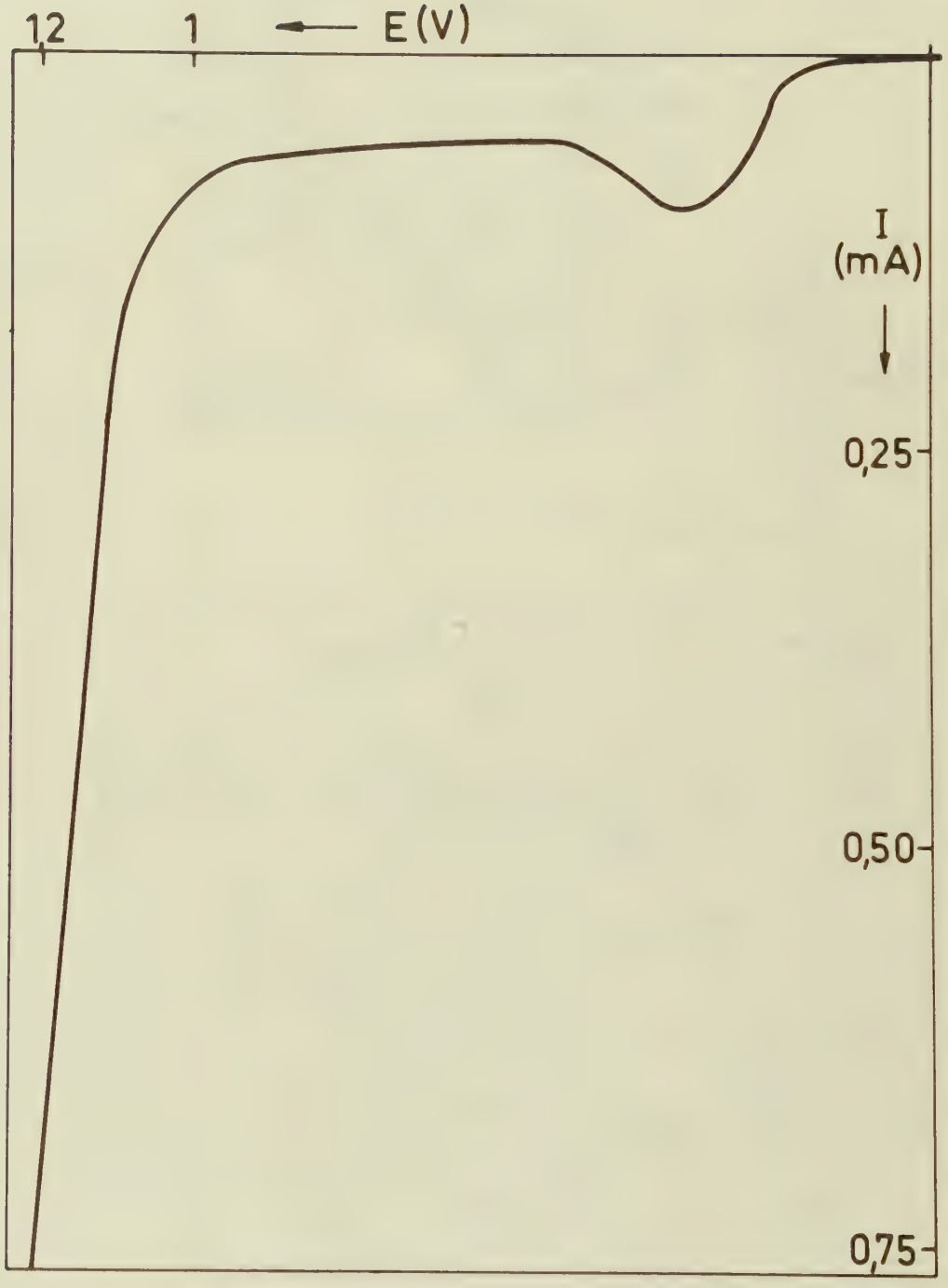


Figure 7 : Réduction de l'eau lourde en présence d'oxygène dissous.

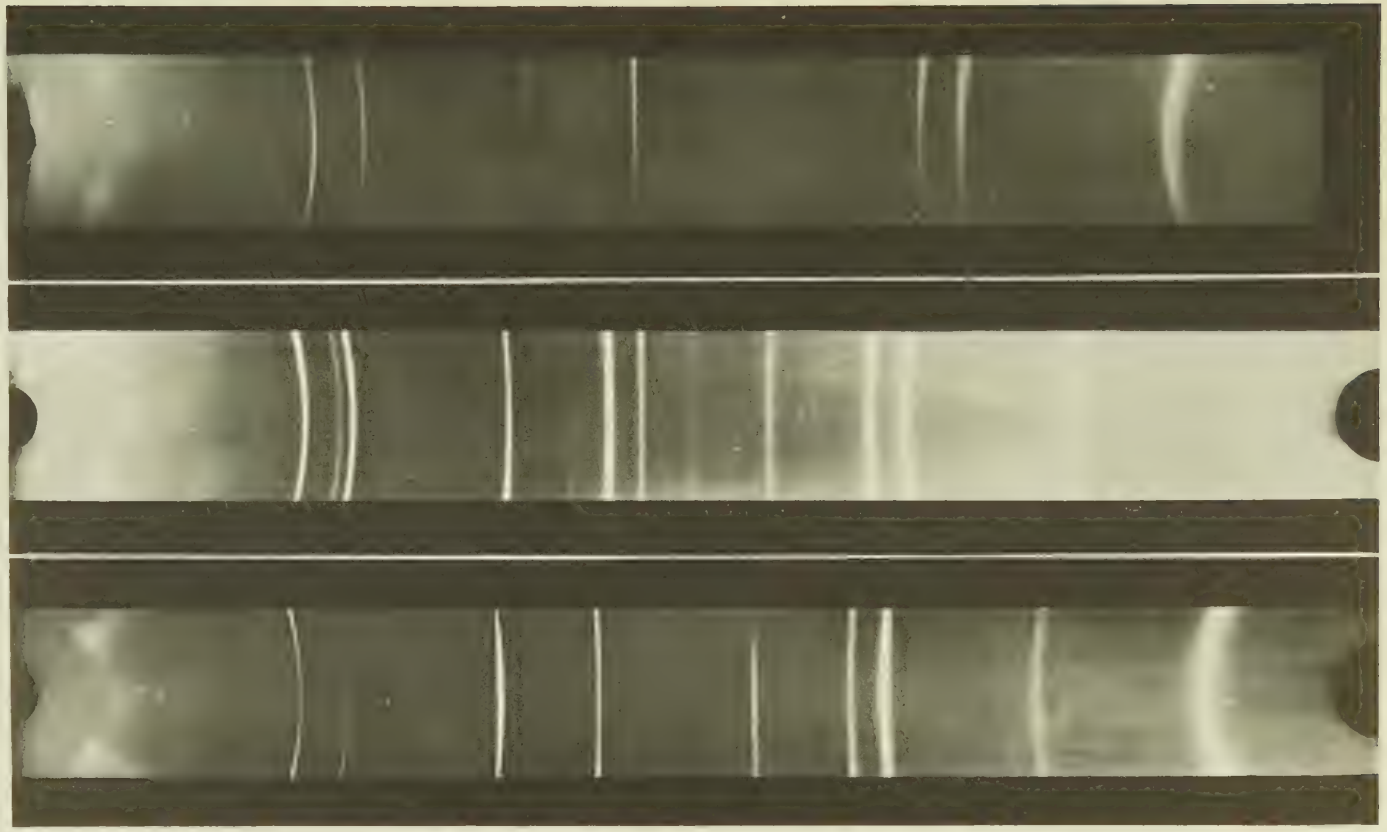


Figure 8 : Mise en évidence des phénomènes simultanés de chargement de palladium et de l'apparition de l'argent.

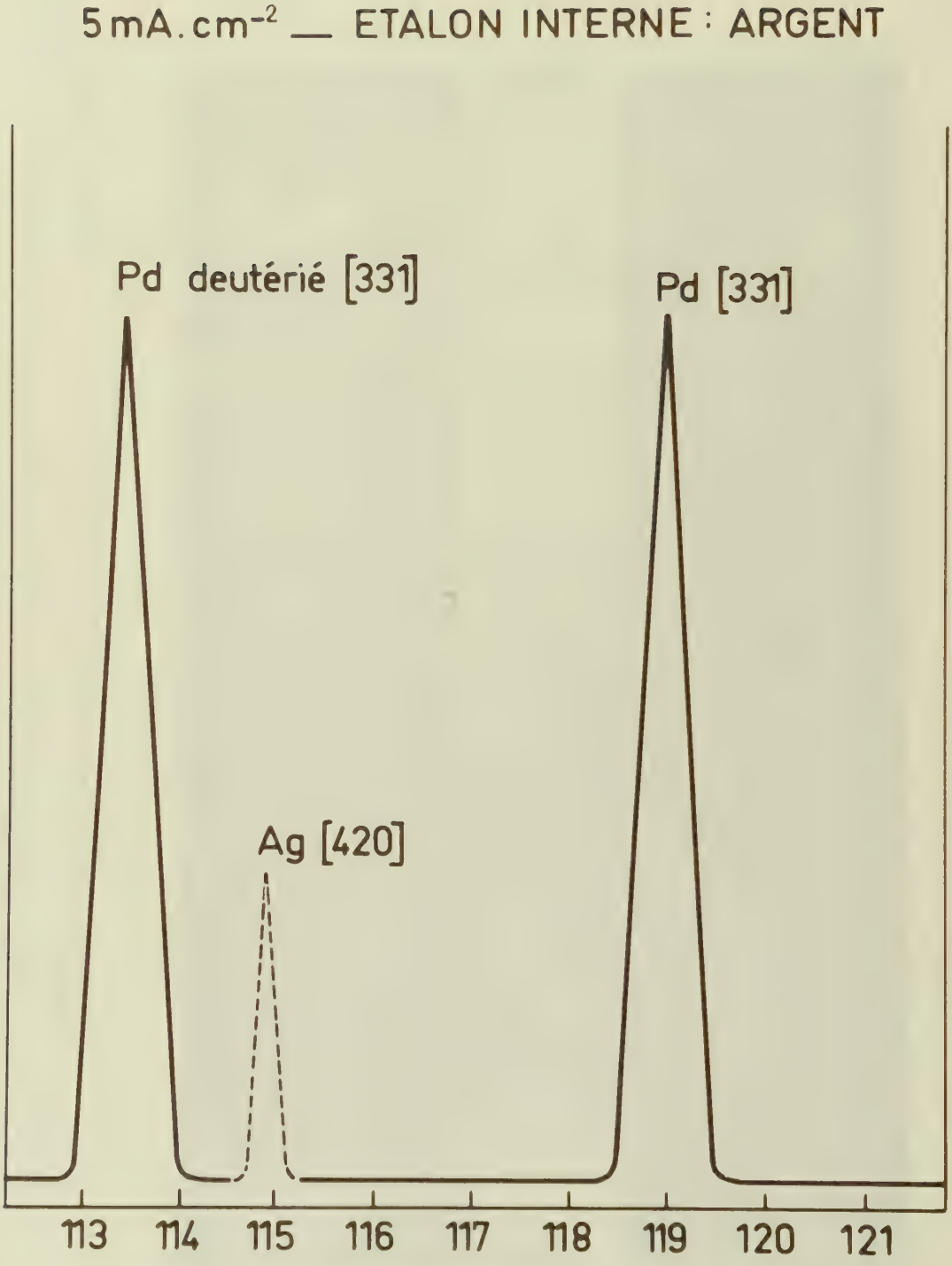


Figure 9 : Déplacement de la raie [331] du palladium après un chargement de 23 heures.

Figure 10 : Spectres du palladium après différentes durées de chargement électrolytique.

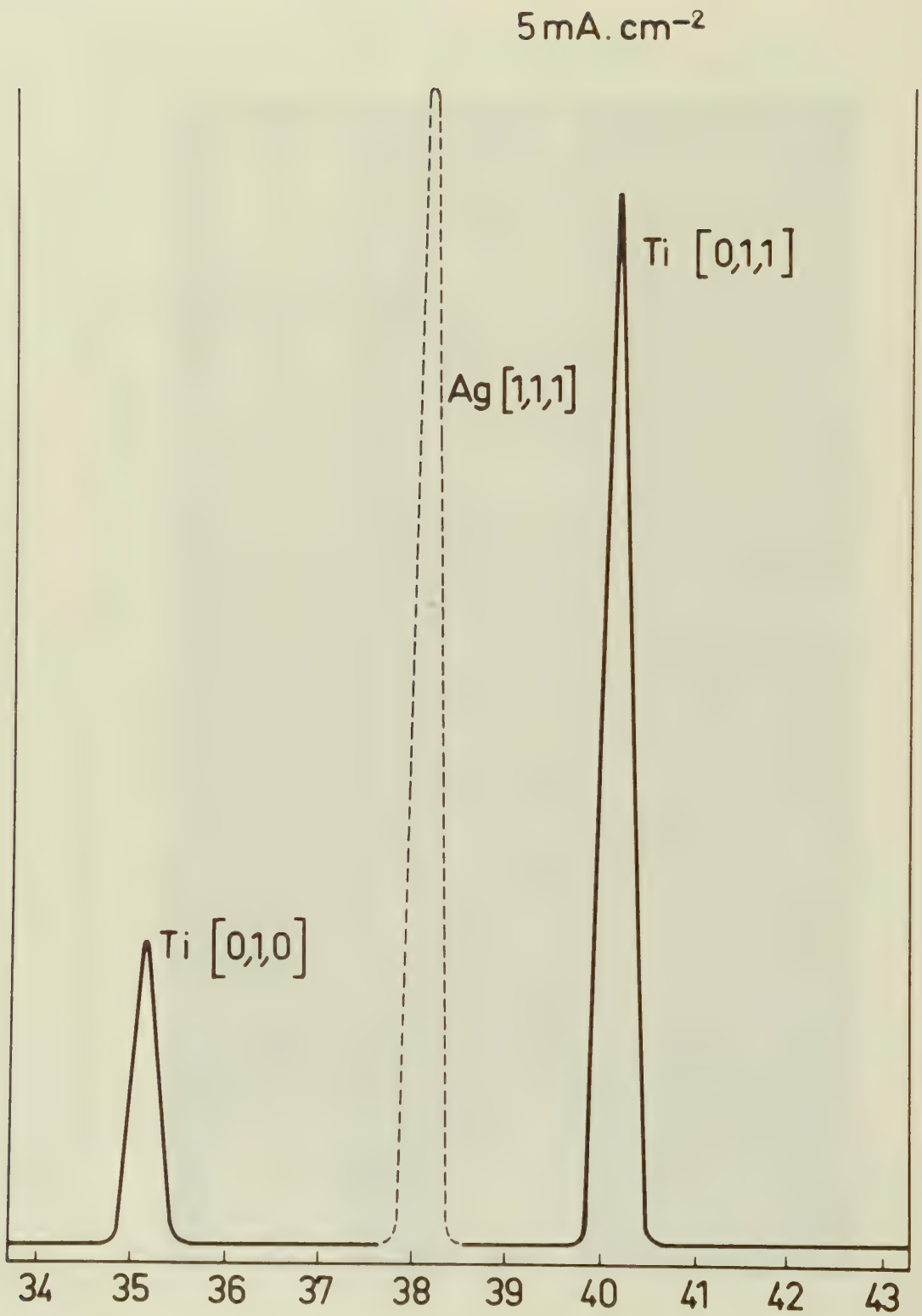


Figure 11 : Partie du spectre du titane après un chargement de 5 heures.

Figure 12 : Spectres du titane, avant et après chargement.

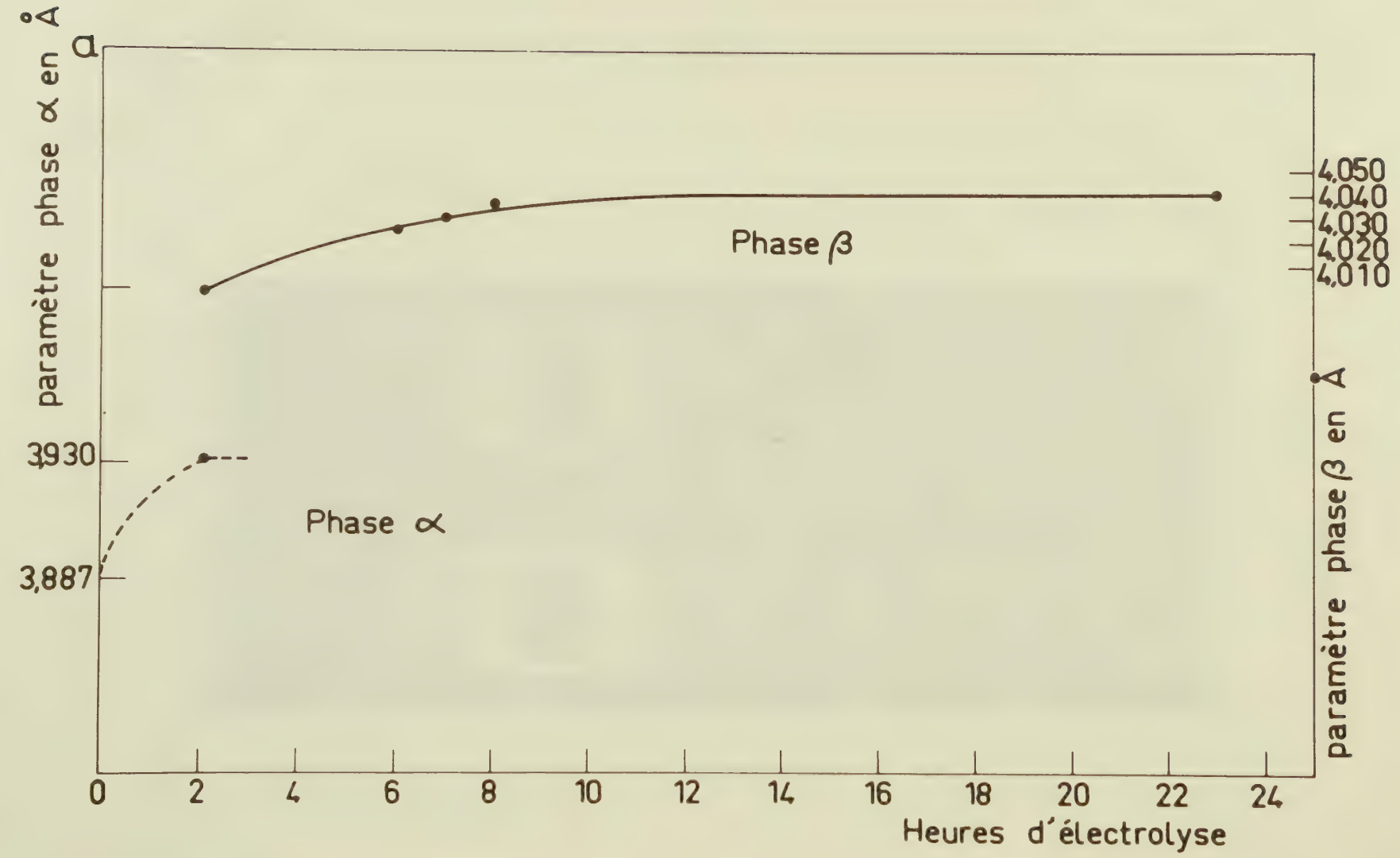


Figure 13 : Variations du paramètre du palladium par chargement à -30°C.

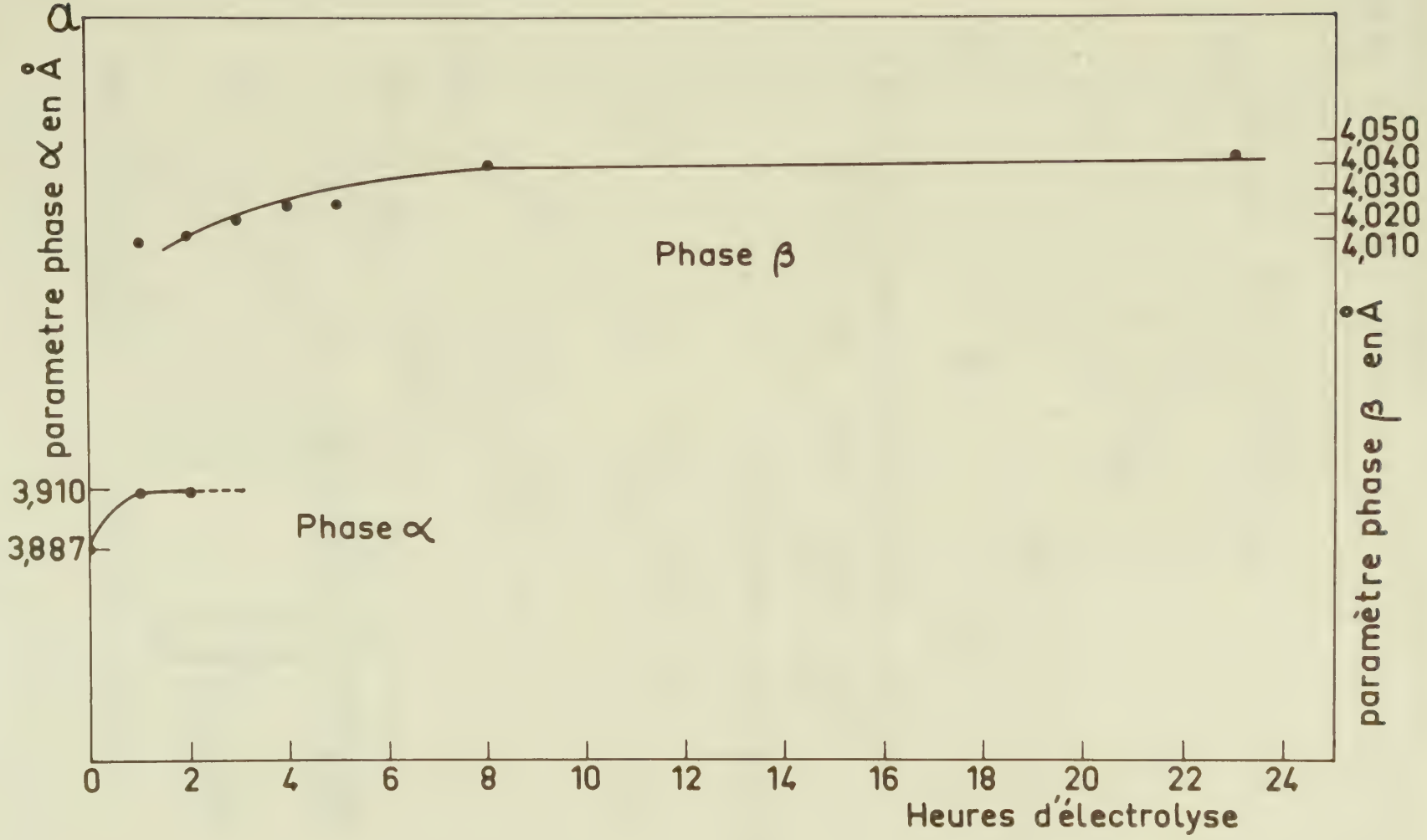
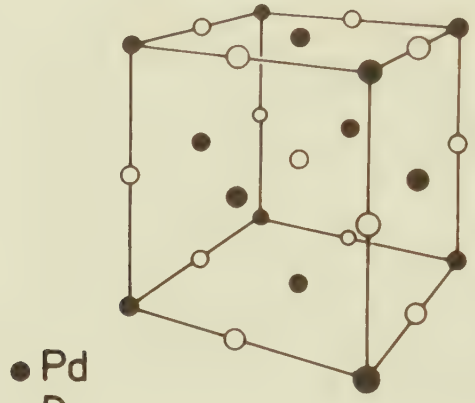


Figure 14 : Variations du paramètre du palladium par chargement à 20°C.

SITES OCTAEDRIQUES DES ATOMES DE DEUTERIUM DANS LE RESEAU DU Pd POUR LA PHASE β Pd-D



(d'après WORSHAM, WILKINSON et SHULL J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, 306)

Figure 15 : Position des atomes de deutérium dans le réseau du palladium.

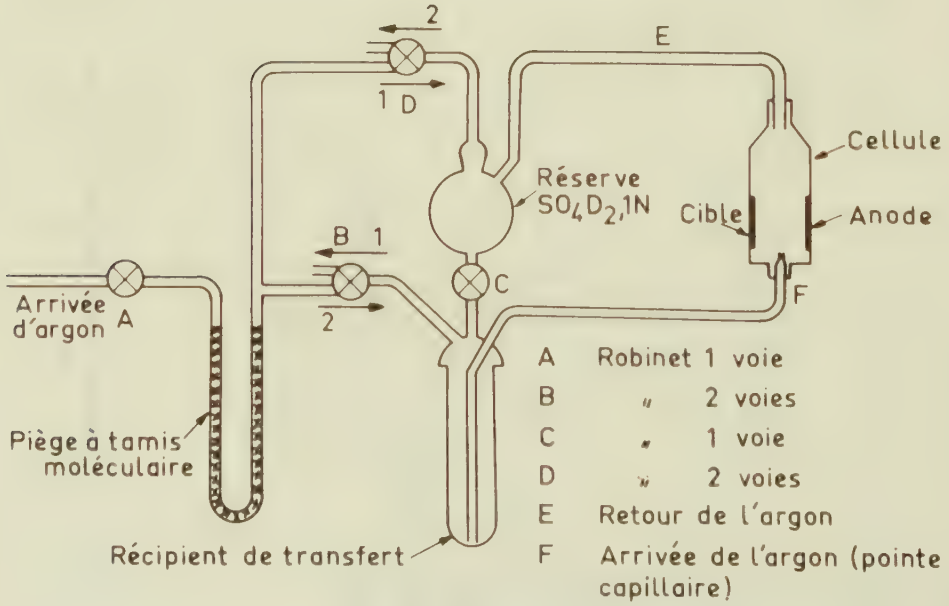


Figure 16 : Montage de la cellule d'électrolyse pour le chargement des cibles.

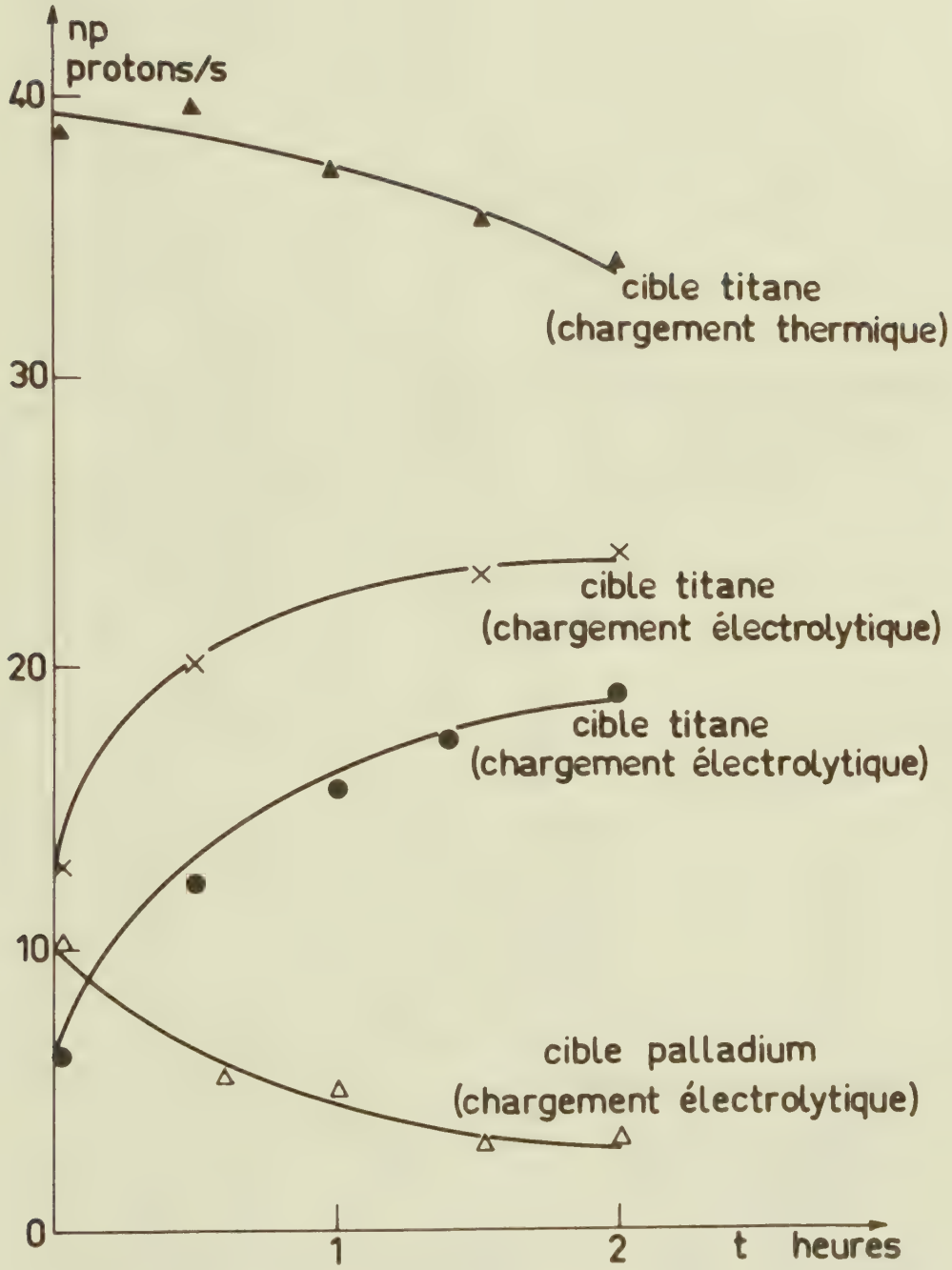


Figure 17 : Variation des débits de neutrons de cibles deutériées : (17 a, 17 b et 17 c).

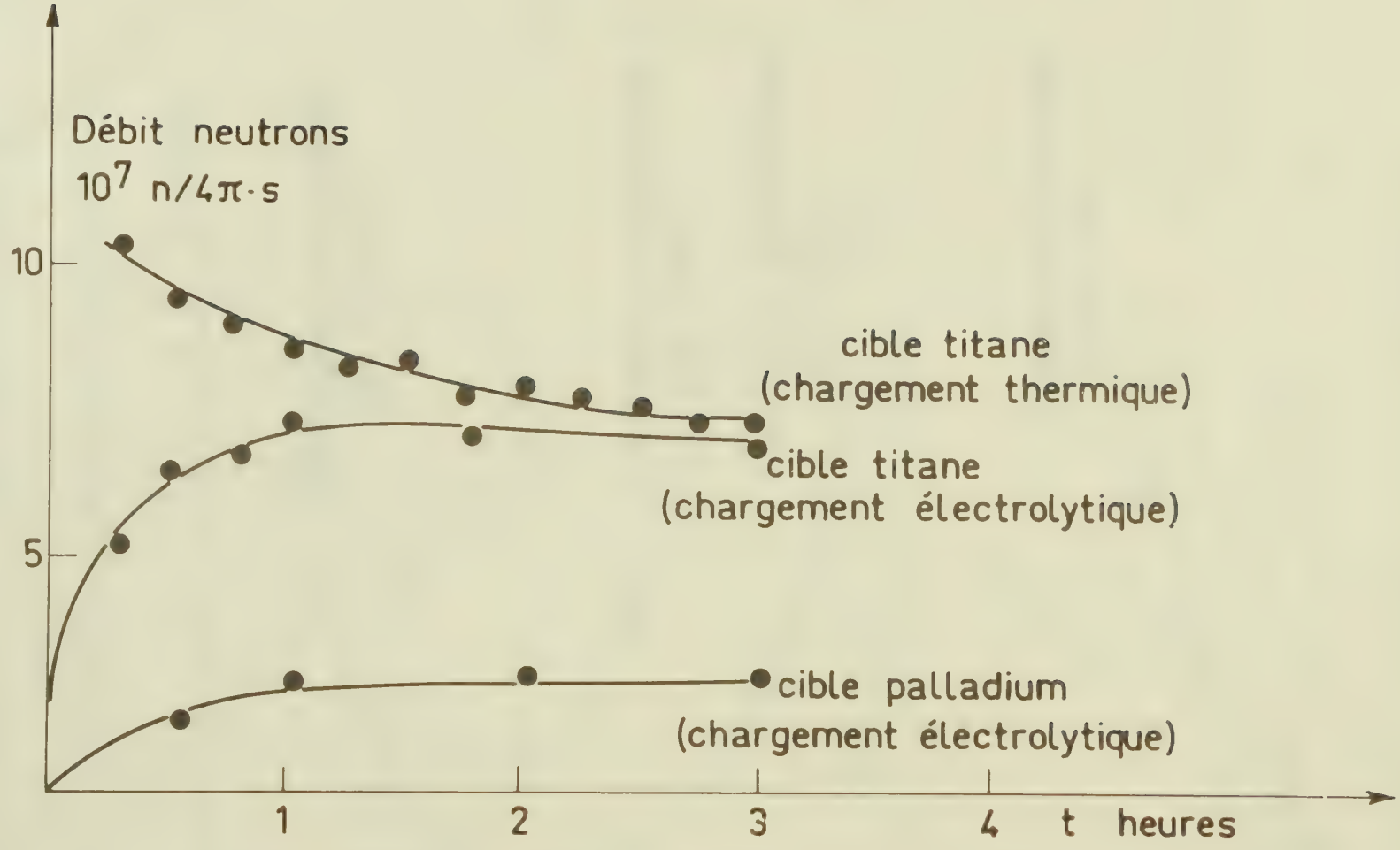


Figure 17b : Variation des débits de neutrons de cibles deutériées.

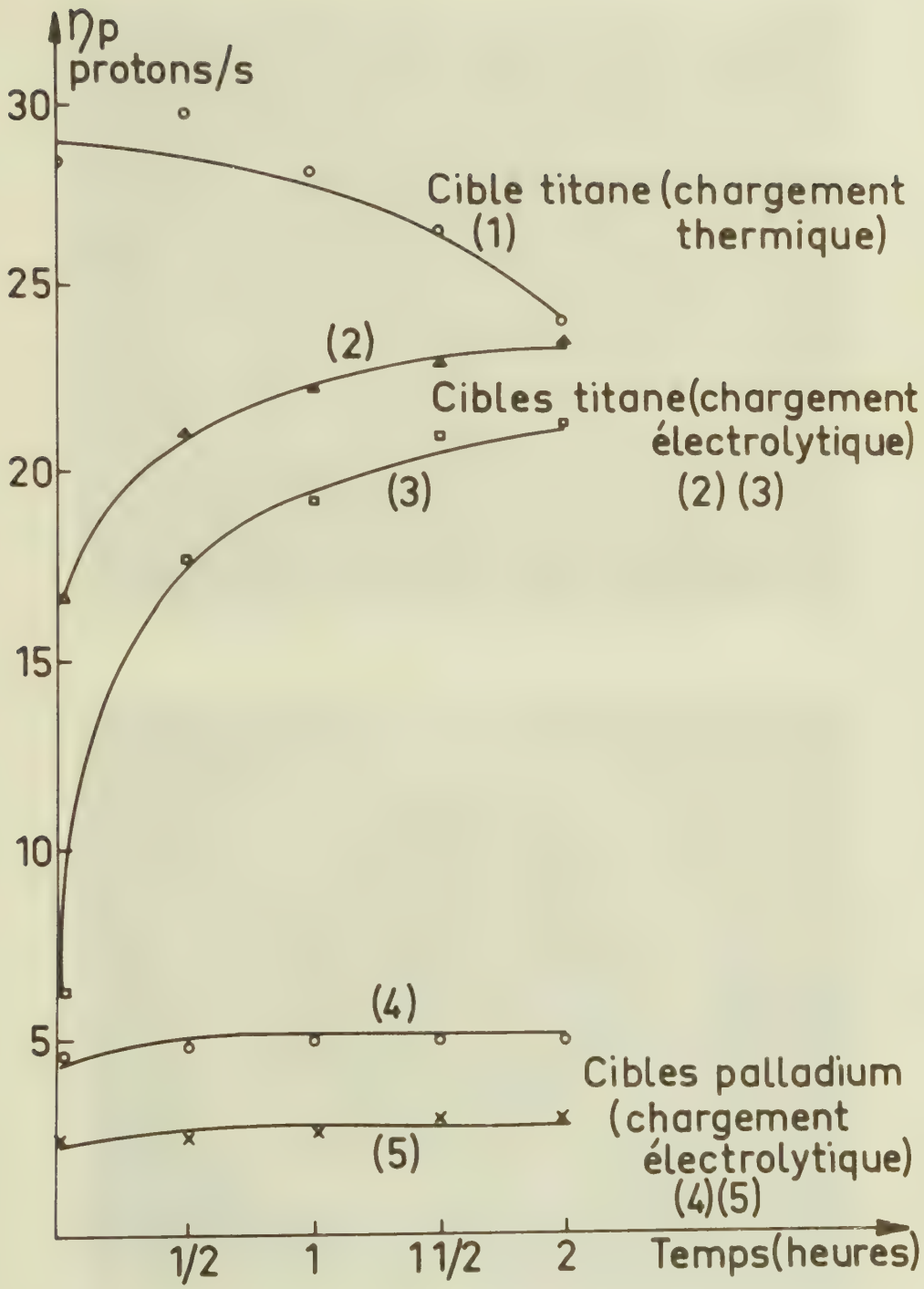


Figure 17c : Variation des débits de neutrons de cibles deutériées.

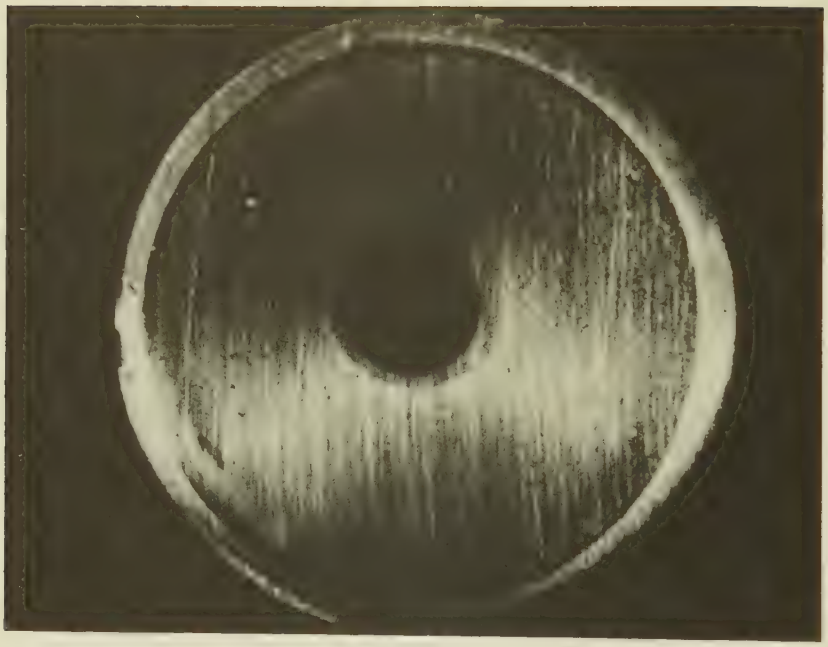


Figure 18 : Aspect de l'impact du faisceau de deutérons sur cibles de titane.

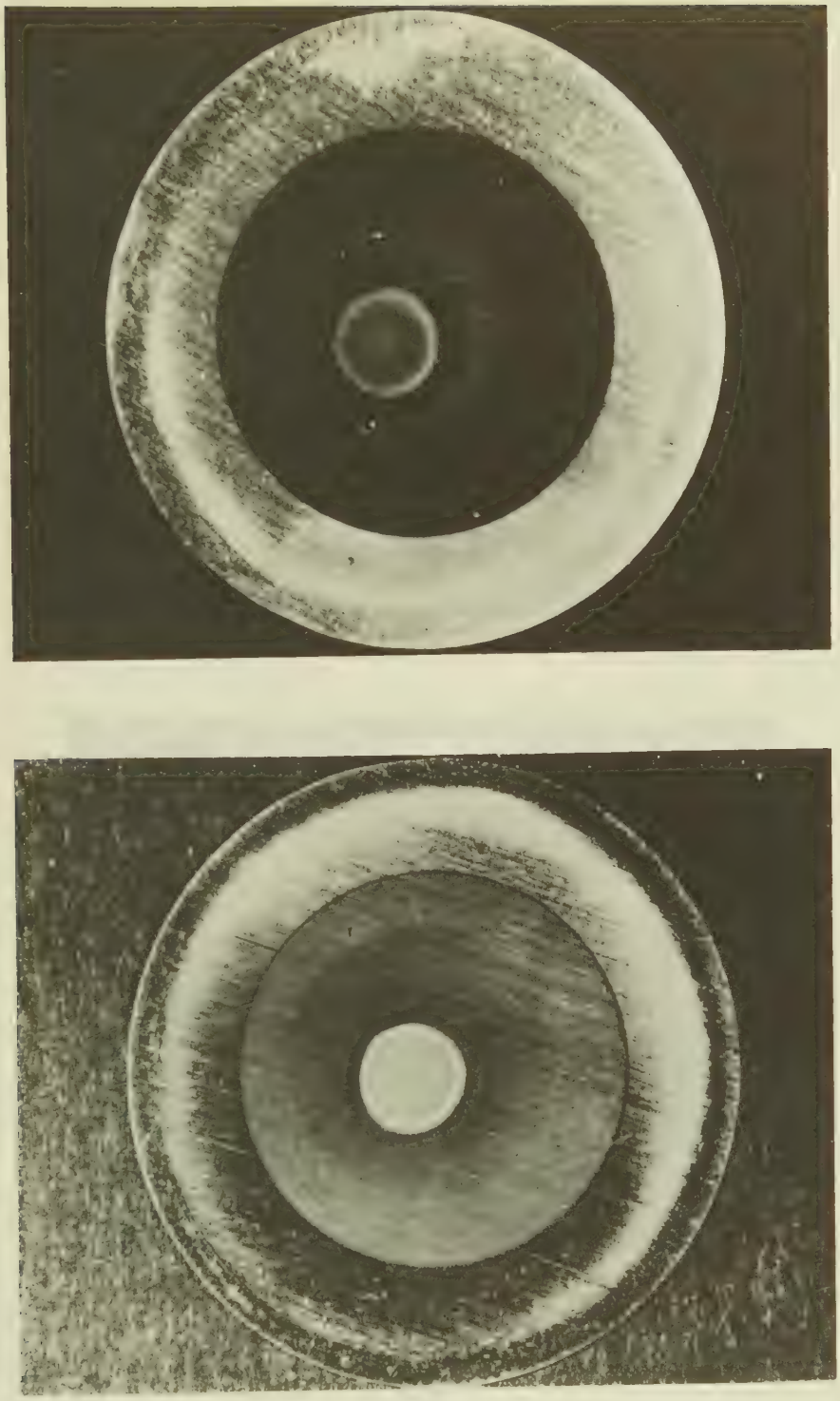


Figure 19 : Aspect de l'impact du faisceau de deutérons sur cibles de titane.

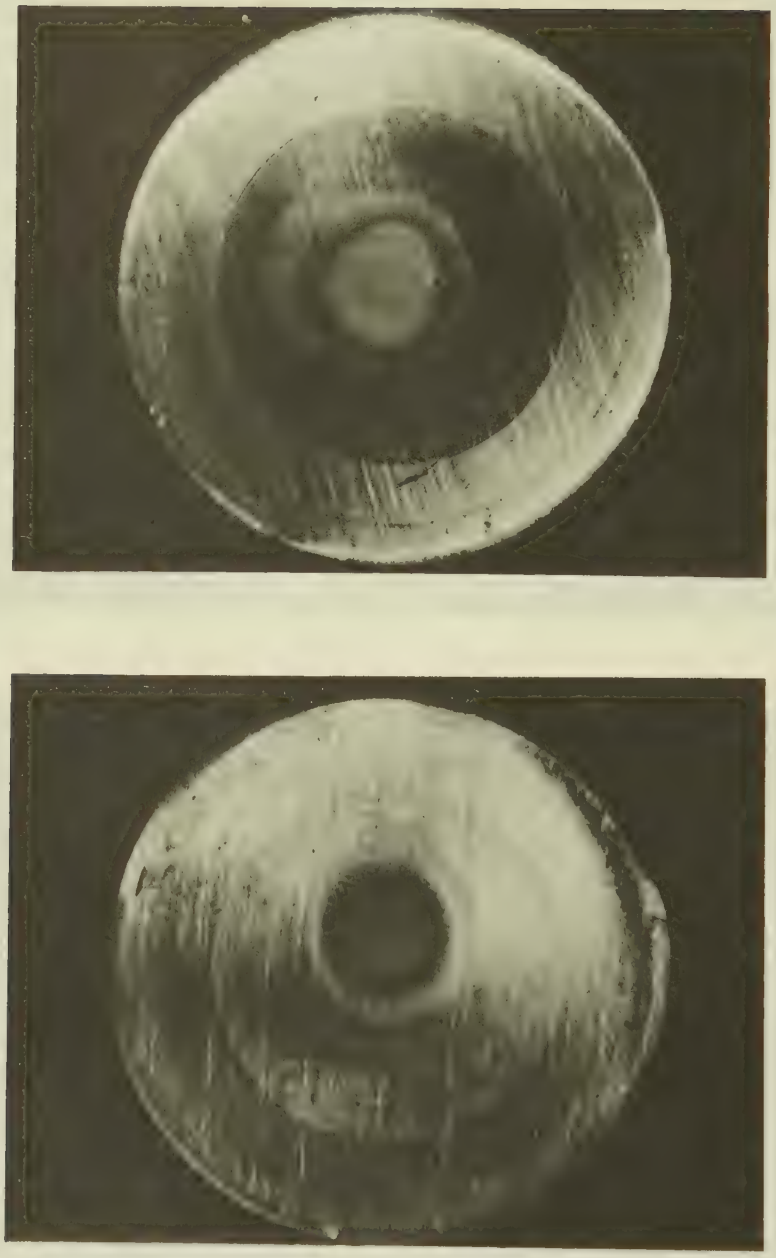


Figure 20 : Aspect de l'impact du faisceau de deutérons sur cibles de palladium.

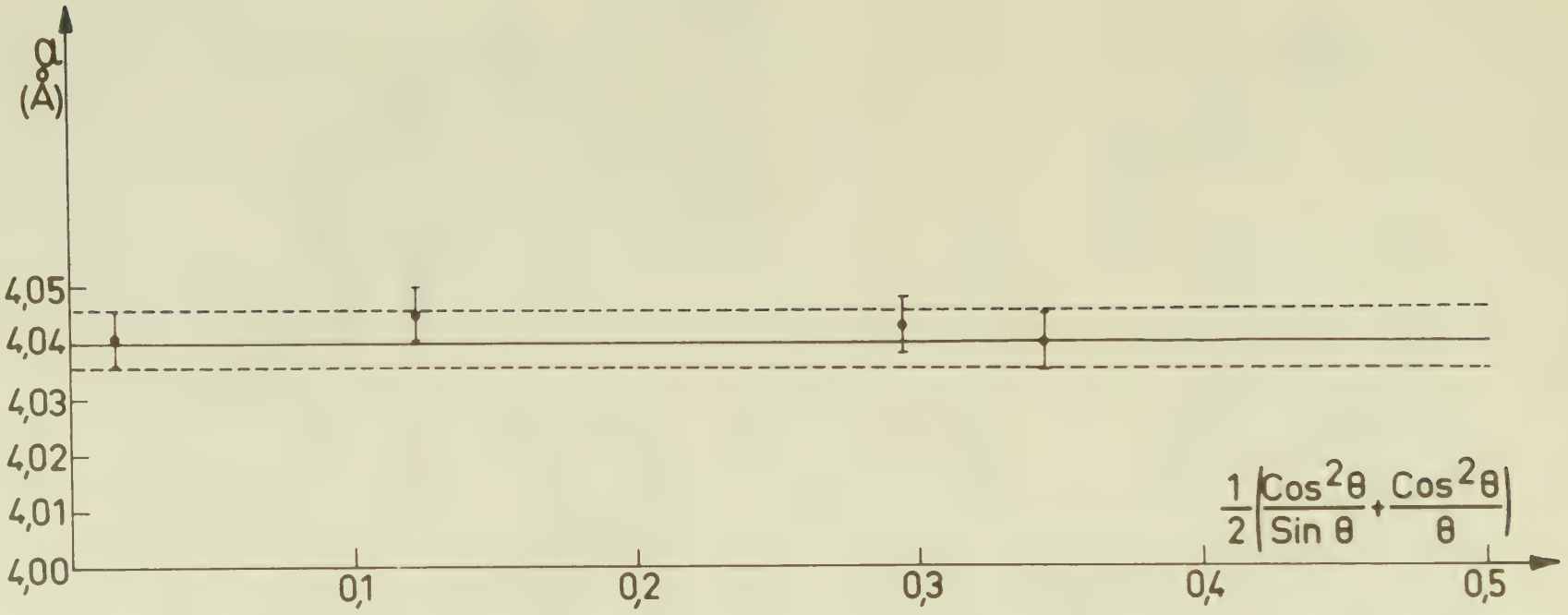
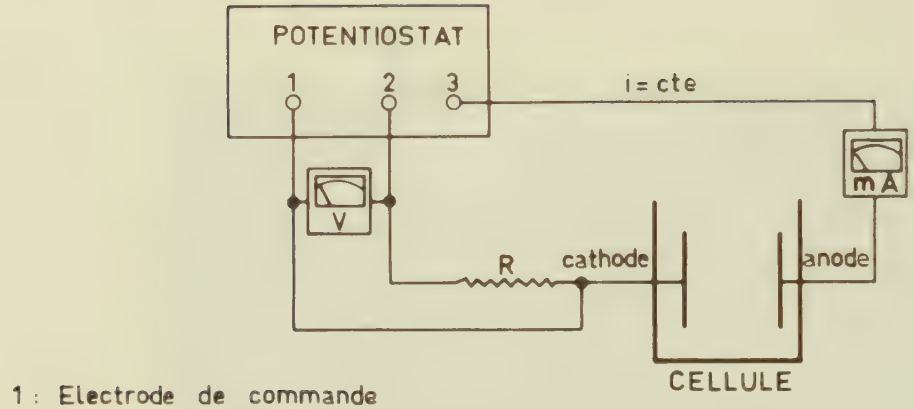


Figure 21 : Mesure précise du paramètre du palladium par la méthode d'extrapolation de LIPSON.



1 : Electrode de commande
2 : Electrode indicatrice
3 : Electrode auxiliaire

R et V déterminent la valeur "i" d'électrolyse

Figure 22 : Montage utilisé pour l'électrolyse à intensité constante.

1 : Electrode de commande
2 Electrode indicatrice
3 : Electrode auxiliaire

M : moteur d'asservissement du potentiel d'électrolyse

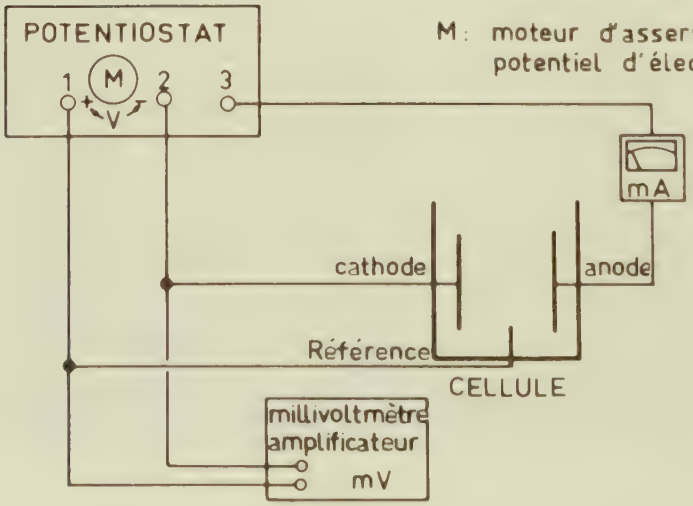


Figure 23 : Montage utilisé pour l'électrolyse à potentiel de cathode contrôlé (afin de tracer les courbes intensité/potentiel).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :
Paris, le 1er Juin 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BERGERARD.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 278
1967